Gerhard Wenzel

UNTERSUCHUNGEN DES MIKROPORENSYSTEMS VON EISENOXIDPRÄPARATEN

1963

Frankfurt am Main 1965

Untersuchungen des Mikroporensystems von Eisenoxidpräparaten

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Johann Wolfgang Goethe-Universität

Frankfurt am Main

vorgelegt von

Gerhard W e n z e l

aus Aschaffenburg am Main

1 9 6 3

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen

Fakultät der Universität Frankfurt/Main.

1963

Dekan: Prof. Dr. Wieland

1. Gutachter (Referent): Prof. Dr. Royen

2. Gutachter (Koreferent): Prof. Dr. Stauff

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1963

Tag der Promotion: 29. Juli 1963

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Verzeichnis der wichtigsten Abkürzungssymbole	7
I. Problemstellung	9
Darstellung der Eisen(III)oxidpräparate	10
II. Bestimmung der spezifischen Oberflächen und der Porenverteilungsfunktionen aus den Stickstoffisothermen	
1. Zur Messung der Stickstoffisothermen	11
2. Beschreibung der Meßapparatur	11
3. Bestimmung der spezifischen Oberflächen nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller	16
a. Meßformel	17
b. Ergebnisse	17
c. Anwendungsbereich der Meßformel	18
4. Kapillarkondensation und Thomson-Gleichung	19
a. Halsey-Gleichung und Wheelersche Näherungsformel zur Bestimmung der Vielschichtdicke in Abhängigkeit vom Relativdruck	20
b. Anwendungsbereich der korrigierten Thomson-Gleichung	22
c. Problematik der Thomson-Gleichung	22
d. Ergebnisse	23
5. Berechnung der Porenverteilungsfunktionen	30
a. Theorien zur Erklärung der Hysteresebildung	30
b. Einfluß des Sorbenden und des Adsorbenten auf die Hysteresebildung	31

Seite

c. Methoden zur Bestimmung der Porenverteilungsfunktionen 32

d. Methode von Barrett, Joyner und Halenda 34

e. Ableitung der Formel zur Bestimmung der Porenverteilungsfunktionen unter Berücksichtigung der Methode von Barrett, Joyner und Halenda 34

f. Ergebnisse 38

g. Diskussion der Ergebnisse 51

6. Halsey-Gleichung für die Adsorptionsisothermen zweier Eisenoxid-Präparate 55

Diskussion der Ergebnisse 57

7. Bestimmung der Porenverteilungsfunktionen unter Berücksichtigung der für Eisenoxid erhaltenen Halsey-Gleichung 58

a. Ergebnisse 58

b. Diskussion der Ergebnisse 68

8. Bestimmung von Benzol- und Scheindichten 69

III. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

1. Problemstellung 71

2. Präpariermethode 72

3. Vorbemerkung zur Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen 74

4. Ergebnisse der Statistik 74

5. Ausgleich statistischer Schwankungen mit Hilfe des log-normalen Wahrscheinlichkeitsnetzes 76

6. Modellvorstellung für die Porengestalt in den untersuchten Präparaten 81

7. Mögliche Korrektur der Statistik 82

a. Berechnung der Schnittwahrscheinlichkeit 82

Seite

b. Berechnung der Trefferwahrscheinlichkeit 84

c. Ergebnisse 85

d. Diskussion der Ergebnisse 93

8. Prüfung des Aussagewertes der Statistik und ihrer Korrekturen 94

a. Berechnung der Porenlängen, Oberflächen und Porenvolumina aus den Daten der Statistik 94

b. Ergebnisse 96

c. Berechnung der mittleren Porenradien für die Verteilungsfunktionen der Statistik und der Kapillardesorption 103

d. Ergebnisse 103

e. Diskussion der Ergebnisse 105

IV. Zusammenfassung 107

V. Elektronenmikroskopische Aufnahmen 110

Literaturverzeichnis 115

Verzeichnis der wichtigsten Abkürzungssymbole.

p_e/p_o	Relativdruck
p_e	End- oder Gleichgewichtsdruck nach erfolgter Stickstoffadsorption
p_o	Sättigungsdampfdruck des flüssigen Stickstoffs (ebene Flüssigkeitsoberfläche)
R_k	Thomsonradius
$t=-\left[\frac{a}{\ln p_e/p_o}\right]^{\frac{1}{r}}$	Halsey-Gleichung für die bei einem geg. Relativdruck adsorbierte Schichtdicke eines bestimmten Sorbenden (a,r = Konstanten)
t_1	die von Wheeler für Stickstoff als Meßgas standardisierte Form der Halsey-Gleichung
t_2	Halsey-Gleichung für ein bei 670° getempertes Eisenoxidpräparat (Stickstoff = Meßgas)
t_3	Vielschichtdicke-Funktion t_2, bei der der a-Faktor durch den Wheelerschen Wert ersetzt wurde
$R_c=R_k+t$	korrigierter Thomsonradius = kritischer Radius einer zylindrisch angenommenen Pore, die bei einem geg. Relativdruck gerade gefüllt oder entleert wird
$R_{c1,2,3}$	die Indices 1,2 oder 3 geben an, ob zur Berechnung die Vielschichtdicke-Funktionen t_1, t_2 oder t_3 herangezogen wurden
$\bar{R}_c$	mittlerer kritischer Porenradius eines Radienintervalls ΔR (Kap. Kond.)
$\bar{R}$	mittlerer Porenradius eines Radienintervalls ΔR (Stat.)
$L_{(R1,2,3)}$	Länge bzw. Häufigkeit der Poren in Abhängigkeit von ihrem mittleren kritischen Radius $\bar{R}_c$. Die Indices 1,2 oder 3 geben an, ob die Funktionen t_1 und R_{c1} usw. der Berechnung zugrundegelegt wurden

$L_{(S)}$	Länge bzw. Häufigkeit der Poren in Abh. von ihrem mittleren krit. Radius. (Zur Berechnung wurden die Werte der unkorrigierten Statistik $n_{(R)}$ herangezogen)
$L_{(S')}$	(analog oben). Zur Berechnung wurden die Werte der korrigierten Stat. herangezogen = $n_{(W)}$
$n_{(R)}$	Zahl der Poren eines bestimmten mittleren Radius $\bar{R}$
$n_{(W)}$	die nach der Schnitt- und Trefferwahrscheinlichkeit korrigierten $n_{(R)}$-Werte
$\%_k$	Korrektur der %-Werte ($n_{(R)}$ bzw. $n_{(W)}$) im Wahrscheinlichkeitsnetz zum Ausgleich stat. Schwankungen
O	B.E.T.-Oberfläche (Abk. für Brunauer, Emmett und Teller)
$O_{g1,2,3,S,S'}$	Gesamtoberflächen, berechnet aus den entsprechenden $L_{(R1,2,3)}$ $L_{(S,S')}$ - Werten
ΔV	Volumeninkrement über dem Radienintervall ΔR
V_a	das bei einem bestimmten Relativdruck adsorbierte Volumen an flüssigem Stickstoff
V_{go}	Gesamtporenvolumen, aus den Adsorptionsisothermen für den Relativdruck $p_e/p_o=1$ graph. ermittelt
$V_{g1,2,3}$	Gesamtporenvolumen, berechnet aus den entsprech. $L_{(R1,2,3)}$ - Werten
$V_{(S,S')}$	Gesamtporenvolumen, berechnet aus den $L_{(S)}$ bzw. $L_{(S')}$ - Werten
$\bar{r}$	mittlerer Porenradius einer Porenverteilungs-Funktion
$\bar{r}_o$	Bezugswert, berechnet aus V_{go} und B.E.T.-Oberfl.
$\bar{r}_{1,2,3,S,S'}$	die Indices geben an, ob der Berechnung die V_{g1} und O_{g1}-Werte usw. zugrundegelegt wurden

I. Problemstellung.

In der vorliegenden Arbeit sollen verschieden hoch getemperte Eisen(III)oxidpräparate auf inre spezifiscne Oberfläche sowie auf ihre Porenhäufigkeit in Abhängigkeit vom Porenradius untersucnt werden. Diese Daten lassen sich durch Adsorption bzw. Kapillarkondensation von Stickstoff als Meßgas bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (-195,8°C) gewinnen.

Ein Vergleich mit elektronenmikroskopischen Auswertungen dieser Präparate soll zeigen, welchen Gültigkeitsbereich die auf thermodynamischen Grundlagen basierende Thomson-Gleichung und ihre Modifikationen zur Ermittlung der Porenradien besitzen. Weiterhin ist es von Interesse zu erfanren, ob die Thomson-Gleichung auf die Adsorptions- oder auf die Desorptionsisotherme angewandt Werte liefert, die der wahren Porenverteilung am nachsten kommen; diese Alternative ist bekanntlich immer noch Gegenstand der Diskussion.

Darstellung der Eisen(III)oxidpräparate.

Um Eisen(III)oxidpräparate zu erhalten, die möglichst große Oberflächen besitzen und damit mikroporenreich sind, löst man 1000 g $Fe(NO_3)_3\ 9H_2O$ p.a. in 2,4 l Wasser und läßt diese Lösung langsam in der Kälte und unter stetem Rühren zu 2,4 l einer 6-prozentigen NH_3-Lösung fließen. Den Oxidhydrat-Niederschlag dekantiert man nach einigem Stehen von der überstehenden Flüssigkeit . Anschließend wird noch sieben bis achtmal mit je 5 l Wasser, in dem der Niederschlag zuvor gut aufgewirbelt wurde, dekantiert. Das Eisenoxidgel wird auf eine größere Nutsche übergeführt und so lange gewaschen, bis in dem Waschwasser kein Nitrat mehr nachweisbar ist. Zur Homogenisierung wird das scharf abgesaugte Gel gut durchgeknetet und, in Würstchenform gepreßt, zunächst zwei Tage bei 50°C [x)] und anschließend einen Tag bei 90° getrocknet. Von diesem Ausgangsprodukt wurden jeweils etwa 30 g bei 110°, 150°, 200°, 250° und 300° etwa 20 Stunden im Hochvakuum getempert. Die Ofentemperatur wurde dabei auf ± 2° konstant gehalten.

Anmerkung: Das bei 300° getemperte Präparat wurde zunächst bei 250° 10 Stunden wie oben vorbehandelt und dann noch 20 Stunden bei 300° getempert, da Proben, welche direkt auf 300° im Hochvakuum erhitzt wurden, zu Staub zerfielen.

Man erhält so ein schwarzes, sprödes Material, das bis einschließlich dem bei 200° getemperten röntgenamorph war und von 250° an die Röntgenlinien des -Fe_2O_3 zeigte. Alle Präparate wurden luftdicht verschlossen in vorher getrockneten Flaschen aufbewahrt.

Glühverluste:

Nachstehende Tabelle gibt die Glühverluste der Präparate bei 670° in % an.

Präp.Nr.	I	II	III	IV	V	VI
Herst.Temp.	110°	150°	200°	250°	300°	670°
Glühverl.(%)	12,2	4,3	1,8	0,6	0,0	0,0

x) Alle Gradangaben werden hier wie im folgenden in °C gemacht.

II. Bestimmung der spezifischen Oberflächen und der Porenverteilungsfunktionen aus den Stickstoffisothermen.

1. Zur Messung der Stickstoff-Isothermen.

Durch schrittweise Adsorption bzw. Desorption von Stickstoff als Meßgas werden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (-195,8°) die Adsorptions- und Desorptionsisothermen im gesamten Druckbereich $0 < p_e/p_o < 1$ vermessen (p_e ist der End- oder Gleichgewichtsdampfdruck nach erfolgter Adsorption; p_o ist der Sättigungsdampfdruck einer ebenen Stickstoffoberfläche).

Die adsorbierten Stickstoffmengen wurden mit Hilfe des idealen Gasgesetzes durch Druck- und Temperaturmessungen bestimmt.

Die Adsorptionsisothermen wurden in zwei Teilschritten aufgenommen. Drucke im Bereich $0 < p_e/p_o \leq 0{,}35$ wurden an einem Manometer mit Kathetometerablesung auf 0,01 Torr genau bestimmt. Dieser Teil der Adsorptionsisothermen dient der Berechnung der spezifischen Oberflächen. Alle weiteren Messungen wurden in einem zweiten Meßteil der Apparatur vorgenommen.

2. Beschreibung der Meßapparatur.

Die zur Messung verwandte Apparatur war eine nach dem statischen Prinzip arbeitende Stickstoffadsorptionsapparatur. Sie unterscheidet sich nur unwesentlich von den gebräuchlichen B.E.T.-Apparaturen (Abk. für Brunauer, Emmett und Teller) und ist in Abb.1 in ihren wesentlichen Teilen schematisch wiedergegeben.

Sie gliedert sich in einen nichtgezeichneten Hochvakuumteil, einen Gasreinigungsteil und zwei Meßteile.

Der Hochvakuumteil enthält die übliche Anordnung von Ölpumpe, Vorvakuumbehälter, Quecksilberdiffusionspumpe, Ausfrierfallen und einem Mc.Leod-Manometer zur Kontrolle des Hochvakuums. Mit dieser Anordnung konnte ein Vakuum von 10^{-5} Torr erreicht werden.

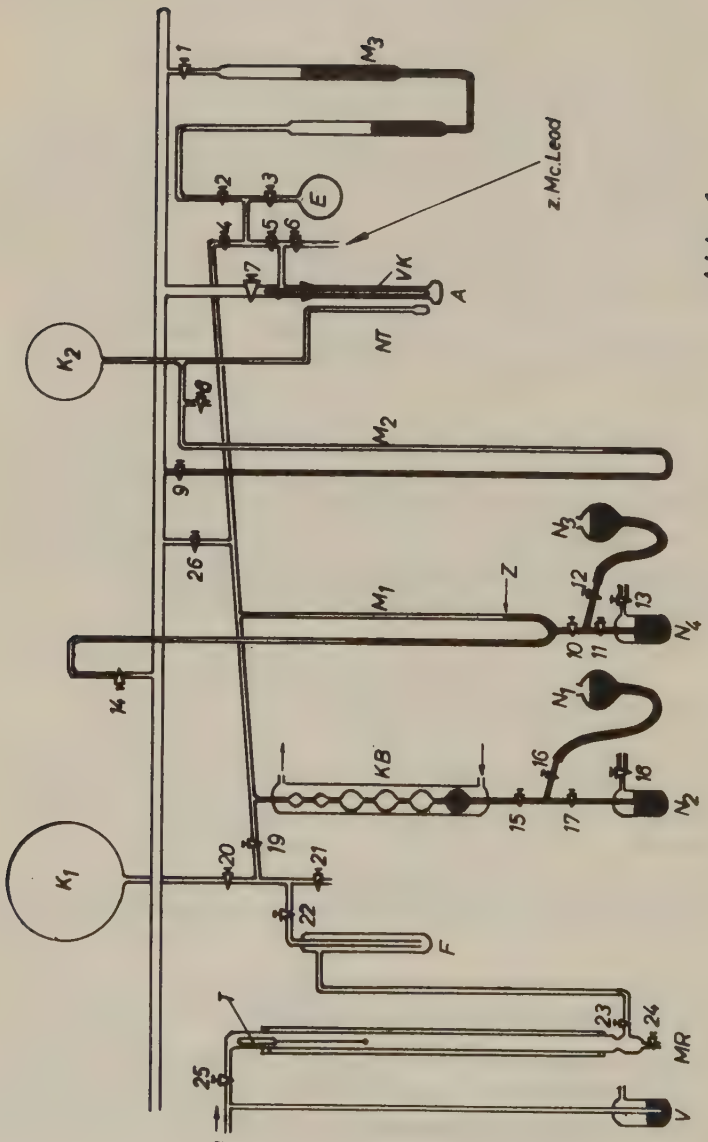

K1
K2
M1
M2
M3
N1
N2
N3
N4
KB
F
E
A
VK
NT
MR
V
T
Z
z. McLeod
N2
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26

Abb. 1

Der Gasreinigungsteil besteht aus einem sog. Meyer-Ronge-Turm (MR), der mit einem aktiven Kupfer-Kieselgur-Katalysator beschickt ist. Er dient zur Entfernung evtl.vorhandener Spuren von Sauerstoff aus dem Meßgas. Vor den (MR) ist ein Überdruckventil (V) geschaltet, das als Absperrflüssigkeit Quecksilber enthält. An den (MR) schließt sich eine mit Aktivkohle beschickte Ausfrierfalle (F) an.

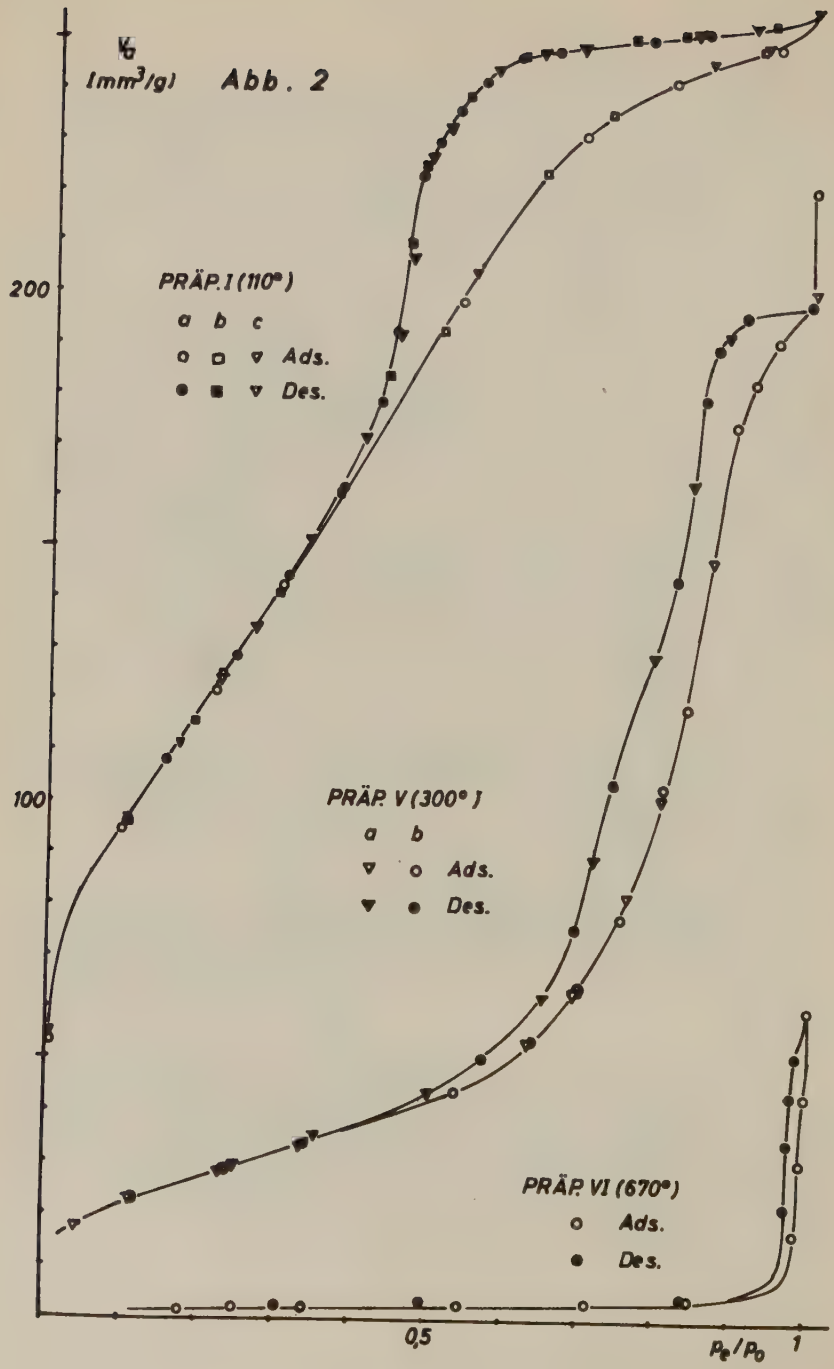
Das Manometer (M_3) des ersten Meßteils der Apparatur besitzt Schenkel aus KPG-Rohr und kann mit einem Kathetometer abgelesen werden. Es gestattet Druckmessungen bis zu etwa 350 Torr. Zum zweiten Meßteil gehören eine thermostatisierte Kugelbürette (KB) mit den Quecksilber-Niveaugefäßen (N_1) und (N_2) sowie das Manometer (M_1) mit den Quecksilberniveaugefäßen (N_3) und (N_4). Zu diesem Meßteil gehören ferner: das Adsorptionsgefäß (A) mit dem Verdrängungskörper zur Verkleinerung des Totraumes (VK), der Vorratskolben für gereinigten Stickstoff (K_1), das Eichvolumen (E) und das Sti kstoff-Dampfdruckthermometer (NT) mit dem dazugehörigen Vorratskolben (K_2) und dem Manometer (M_2).

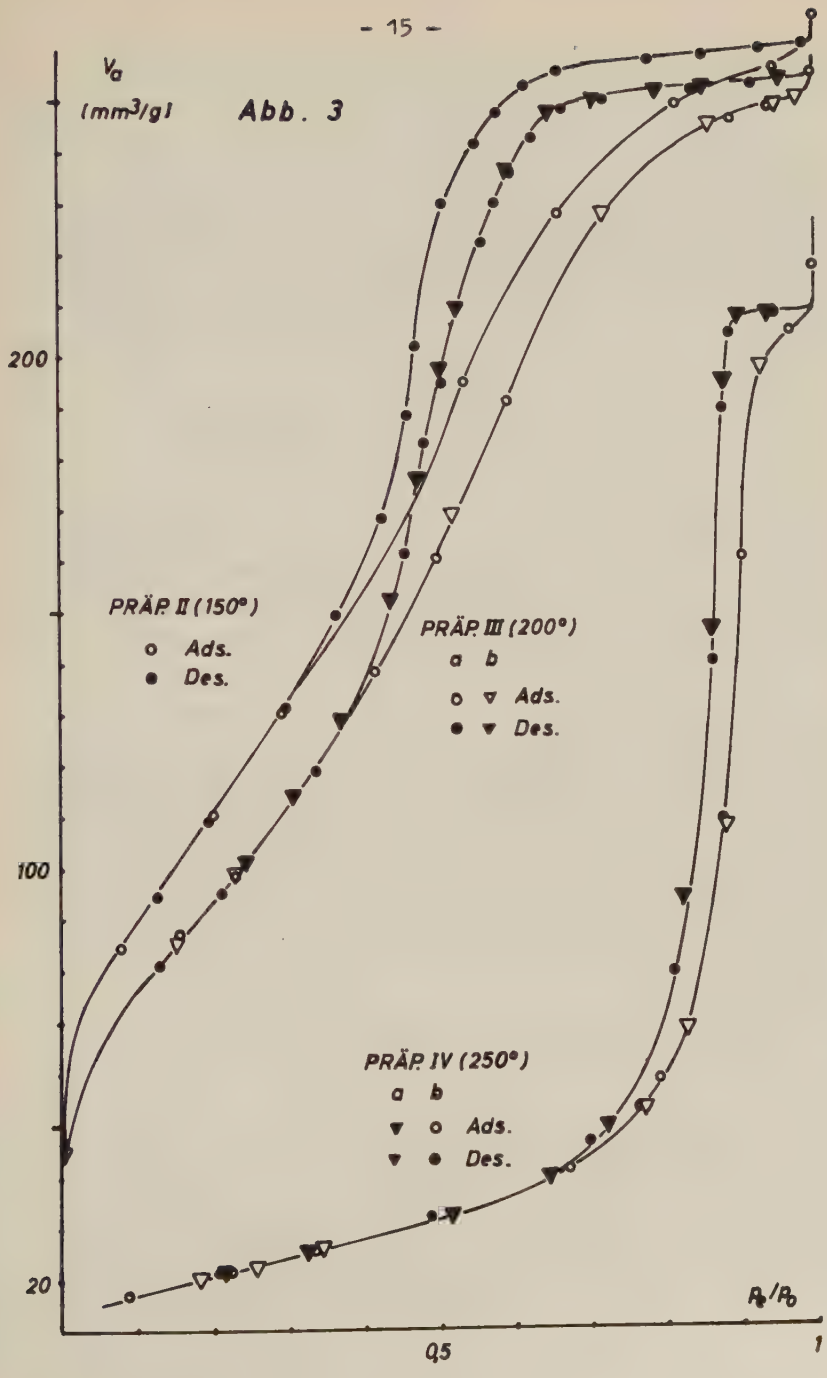
Die Zahlen 1 bis 26 geben die wichtigsten Hähne der Apparatur an.

Zur Apparatur gehören ferner ein Ofen, der über einen Transformator geregelt,zur Ausheizung der Proben dient und eine Vorrichtung, welche die Eintauchtiefe des Adsorptionsgefäßes in den flüssigen Stickstoff konstant hält (1).

Anmerkung: Die Handhabung der Apparatur, deren Eichdaten und die Ausführung der Messungen wurden bereits in mehreren Arbeiten, die in diesem Institut angefertigt wurden, ausführlich beschrieben (2). Es wird darauf verzichtet, diese Angaben zu wiederholen.

Die Ergebnisse der Messungen der Stickstoffisothermen sind in den Tabellen 1 bis 12 wiedergegeben. Die Abb. 2 und 3 zeigen die graphische Darstellung der Isothermen. Es wurde das Volumen des adsorbierten flüssigen Stickstoffs V_a in mm^3/g gegen den Relativdruck p_e/p_o aufgetragen.


Vb
(mm³/g)
Abb. 2
200
100
PRÄP. I (110°)
a b c
Ads.
Des.
PRÄP. V (300°)
a b
Ads.
Des.
PRÄP. VI (670°)
Ads.
Des.
0,5
Pe/P0
1


V_a
(mm³/g)
Abb. 3
200
100
20
PRÄP. II (150°)
o Ads.
● Des.
PRÄP. III (200°)
a b
o ▽ Ads.
● ▼ Des.
PRÄP. IV (250°)
a b
▼ o Ads.
▼ ● Des.
p_s/p_0
0,5
1

3. Bestimmung der spezifischen Oberflächen nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller.

Brunauer, Emmett und Teller (3) (4) (5) - im folgenden mit B.E.T. abgekürzt - entwickelten unter der Annahme, daß bei der Physisorption eines Gases mit steigendem Druck eine Vielschichtadsorption eintritt, eine Gleichung, die es erstmals gestattete, alle fünf Typen der Brunauer-Klassifikation (3) in bestimmten Grenzen ($0{,}05 \leqslant p_e/p_o \leqslant 0{,}35$) richtig zu beschreiben. Diese Gleichung hat die Form:

$$(I) \qquad v = \frac{v_o\, c\, x}{1-x} \cdot \frac{1-(n+1)\, x^n + n x^{n+1}}{1+(c-1)\, x - c x^{n+1}} \; ; \; c = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \; ;$$

Hierbei bedeuten x der Relativdruck, v die adsorbierte Menge und v_o die adsorbierte Menge bei unimolekularer Bedeckung. E_1 ist die Physisorptionswärme der ersten Schicht und E_L die Physisorptionswärme der zweiten bis n-ten Schicht, wenn n die Anzahl der Schichten ist.

Die der B.E.T.- Methode zugrundeliegende Theorie stellt eine Erweiterung der Langmuirschen Vorstellung (6) der unimolekularen Adsorptionsschicht auf multimolekulare Schichten dar. Sie geht von der Annahme aus, daß für die Physisorption eines Gases die gleichen van der Waals'schen Kräfte verantwortlich sind, die z.B. auch die Kondensation bewirken. Die Adsorptionswärme der ersten Schicht (E_1) soll gleich der Physisorptionswärme sein, während die der zweiten bis n-ten Schicht (E_L) mit der Kondensationswärme identisch sein soll.

Für unendliche Schichtdicken erhält die Gleichung (I) die Form:

$$(II) \qquad \frac{p_e}{v\,(p_o - p_e)} = \frac{1}{v_o\, c} + \frac{c-1}{v_o\, c} \cdot \frac{p_e}{p_o}$$

a. Meßformel.

Drückt man in Gleichung (II) v und v_o (gemessen in Mol adsorbiert) in m^2/g aus, indem man diese Molzahlen mit dem Platzbedarf eines Mols flüssigen Stickstoffs multipliziert und durch die Einwaage dividiert, so erhält man die Meßformel, welche den mathematischen Ausdruck einer Geraden darstellt.

$$(III) \quad \frac{p_e}{F\,(p_o - p_e)} = \frac{1}{O\,c} + \frac{c-1}{O\,c} \cdot \frac{p_e}{p_o}$$

$$y = A + B \cdot x$$

Hierbei ist:

$$F = v\,\frac{97{,}57}{E}\,\left[m^2/g\right];$$

$$O = v_o\,\frac{97{,}57}{E}\,\left[m^2/g\right];$$

wenn v und v_o in Mol Stickstoff adsorbiert, der Platzbedarf des Stickstoffmoleküls mit 16,2 $Å^2$ berechnet und die Loschmidtsche Zahl mit $6{,}02\ 10^{23}$ angenommen wird.

Aus dem Achsenabschnitt A und der Steigung B der Geraden läßt sich die Oberfläche graphisch ermitteln. Es gilt:

$$(IV) \quad O = \frac{1}{A+B}\,\left[m^2/g\right]$$

b. Ergebnisse.

In den Tabellen 1 bis 12 sind die zur Oberflächenberechnung notwendigen y (= $p_e/F(p_o-p_e)$) - Werte angegeben. Daraus wurden für die einzelnen Präparate die spezifischen Oberflächen ermittelt. Für die Präparate I bis V werden die Ergebnisse hier nochmals wiedergegeben. Die angegebenen Fehlergrenzen beziehen sich auf die Reproduzierbarkeit.

Präp.Nr.	I	II	III	IV	V
Oberfl.m^2/g	294±2	274,4±0,3	233±1	48,7±0,1	63,58±0,01

c.Anwendungsbereich der Meßformel.

Wie bereits erwähnt, wurde die Gleichung (III) für unendlich dicke Schichten abgeleitet. In porösem Material kann jedoch die Schichtdicke durch Porenwandungen begrenzt werden. Ist die Zahl der adsorbierten Schichten n kleiner als 5 (z.B. Poren mit kleinerem Radius als 20 Å), so erhält man bei Anwendung der Gleichung (III) zu kleine Oberflächenwerte. In diesem Fall muß die Gleichung (I) zur Berechnung der Oberflächenwerte herangezogen werden.

Joyner, Weinberger und Montgomery (7) zeigten, daß für n = 1 (z.B.Porenradius etwa 4 Å) die tatsächliche Oberfläche um etwa 40% und für n=1,5 (Porenradius etwa 6 Å) um etwa 20% größer als die nach Gleichung (III) berechnete ist.

4. Kapillarkondensation und Thomson-Gleichung.

Wie aus den Abb. 2 und 3 ersichtlich, haben wir Isothermen vom Typ 4 der Brunauer-Klassifikation (3) vor uns, die z.T. schon bei ziemlich niederen Relativdrucken eine ausgeprägte Hystereseschleife besitzen. Ähnliche Isothermen erhält man an den verschiedenen Aerogelen, wie Silicagel, Aluminiumoxid usw.. Die Form der erhaltenen Isothermen läßt sich durch die Theorie der Kapillarkondensation erklären, wenn auch die Hystereseerscheinungen selbst noch keine einheitliche Interpretation erhalten haben.

Den Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck über einer mit Flüssigkeit gefüllten Kapillare vom Radius R und dem einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche liefert die zuerst von Thomson (8) thermodynamisch abgeleitete Gleichung der Form (V). Anderson (9) ebenso wie Zsigmondy (10) verwandten diese Gleichung erstmals zur Bestimmung von Porenradien. Unter Berücksichtigung des Benetzungsrandwinkels ß erhält man für die Thomsongleichung die Beziehung:

$$(V) \qquad R_k = \frac{2\,\sigma\,V}{RT\,\ln\,p_o/p_e} \cdot \cos\,ß$$

Hierin bedeuten: R_k der kritische Porenradius, der bei dem Relativdruck p_e/p_o gerade gefüllt oder entleert wird; σ die Oberflächenspannung; V das Molvolumen des flüssigen Sorbenden; R die Gaskonstante; T die absolute Temperatur; und ß der Rand- oder Benetzungswinkel.

Ist der Randwinkel ß kleiner als 90^o(konkaver Meniskus), so tritt Kapillarkondensation ein, da in diesem Falle der Gleichgewichtsdruck p_e über einer gefüllten Kapillare kleiner als der Sättigungsdampfdruck der ebenen Flüssigkeitsoberfläche ist. Bei einem gegebenen Relativdruck p_e/p_o sind alle Poren mit Flüssigkeit gefüllt, die einen kleineren Radius haben als den kritischen, der sich aus der Thomsongleichung ergibt.

Trägt man das adsorbierte Volumen gegen den Thomson-Radius auf, so lassen sich die Längen L der Poren eines be-

stimmten Radienintervalls (z.B.von R_k bis $R_k+\Delta R$) berechnen, wenn ΔV das Volumeninkrement über dem Radienintervall ist.

$$L = \frac{\Delta V}{(R_k+\Delta R/2)^2}$$

Berechnet man jedoch die Oberfläche aus einer so erhaltenen Verteilungsfunktion, so werden gegenüber der B.E.T.-Methode viel zu hohe Oberflächen gefunden. Wheeler (11) gibt z.B. einen Faktor von etwa 2 an, um den die Oberflächen zu hoch gefunden werden.

Daraus kann geschlossen werden, daß die tatsächlichen Porenradien größer als die berechneten Thomson-Radien sein müssen. Es liegt nahe, den Thomson-Radius um die beim jeweiligen Relativdruck adsorbierte Vielschicht der Dicke t zu vergrößern. Für den kritischen Radius, der bei einem gegebenen Relativdruck gerade gefüllt oder entleert wird, gilt demnach:

$$(VI) \quad R_c = R_k + t$$

a. Halsey-Gleichung und Wheelersche Näherungsformel zur Bestimmung der Vielschichtdicke in Abhängigkeit vom Relativdruck.

Bei ebenen Oberflächen, an denen Kapillarkondensation ausgeschlossen ist, kann die Abhängigkeit der adsorbierten Schichtdicke t vom Relativdruck bei Kenntnis der Oberflächengröße O experimentell bestimmt werden. Man erhält t durch Division des bei einem bestimmten Relativdruck adsorbierten Volumens durch den Oberflächenwert O.

Dieses Verfahren kann jedoch bei porösem Material wegen der einsetzenden Kapillarkondensation nicht angewandt werden. Es ist daher eine Methode zur rechnerischen Ermittlung der Vielschichtdicke-Funktion nötig.

Die aus der B.E.T.-Theorie abgeleitete Vielschichtdicke-Funktion erweist sich als ungeeignet, die Verhältnisse an den Porenwandungen richtig zu beschreiben. Shull (12) zeigte, daß diese Funktion im Bereich niederer Relativdrucke mit den empirischen Kurven übereinstimmt, bei höheren Relativdrucken jedoch weit höhere Werte liefert als die empirischen Daten.

Wegen des Oberflächenspannungseffektes des als zylindrisch angenommenen Meniskus der adsorbierten Schichten in Poren kleiner Radien sollten jedoch die Vielschichtdicken im Bereich niederer Relativdrucke über den empirisch gefundenen Werten an einer glatten Oberfläche liegen und die empirische Kurve bei höheren Relativdrucken asymptotisch erreichen.(12)

Halsey (13) leitete eine Gleichung ab, welche die Isothermen der Brunauer-Klassifikationen I,II,III gut zu beschreiben vermag. Sie hat die allgemeine Form:

$$(VII) \quad \frac{p_e}{p_o} = e^{-\frac{a}{t^r}}$$

Nach t aufgelöst ergibt sich:

$$(VIII) \quad t = -\left[\frac{a}{\ln p_e/p_o}\right]^{\frac{1}{r}}$$

Die Konstanten a und r müssen für jedes Präparat durch das Experiment bestimmt werden. (s.auch unter Punkt 6 dieser Arbeit)

Wheeler (11) standardisierte diese Gleichung für Stickstoff als Sorbend zu

$$(IX) \quad t_1\left[\text{Å}\right] = -4{,}3\left[\frac{5}{\ln p_e/p_o}\right]^{\frac{1}{3}}$$

Diese Funktion stimmt mit vielen experimentellen Ergebnissen für Relativdrucke größer als 0,5 fast genau überein und liegt außerdem wie gefordert bei kleineren Relativdrucken über

den empirischen Werten. Sie mag daher als Näherung zur Berechnung von t dienen.

Nimmt man vollständige Benetzung an (cos.ß = 1) und setzt man voraus, daß sich sowohl die Oberflächenspannung wie die Dichte und damit das Molvolumen V des adsorbierten Stickstoffs bei 77,4°K nicht von den betr. Werten des flüssigen Stickstoffs unterscheiden, so ergibt sich für die korrigierte Thomsongleichung unter Zusammenfassung aller Konstanten:

$$(X)\quad R_{c1}\,[\text{Å}] = \frac{4{,}14}{\log p_o/p_e} + 4{,}3\left[\frac{2{,}17}{\log p_o/p_e}\right]^{\frac{1}{3}}$$

b. Anwendungsbereich der korrigierten Thomson-Gleichung.

Mit Hilfe der Gleichung (X) lassen sich Porenradien von 5 bis 200 Å ohne größeren Fehler bestimmen. Bei der Berechnung größerer Radien wirken sich Meßfehler bei der Druckbestimmung schon beträchtlich aus, da die Unterschiede der Relativdrucke für größer werdendes R_c immer geringer werden. Ein Beispiel mag diesen Sachverhalt erklären. Für einen Relativdruck von 0,9 erhält man nach Gleichung (X) den Porenradius 107 Å. Der Relativdruck 0,95 entspricht dem Radius 208 Å und für 0,97 wird bereits ein Radius von 335 Å errechnet. Größere Porenradien werden daher zweckmäßiger mit dem Quecksilber-Porosimeter bestimmt.

c. Problematik der Thomson-Gleichung.

Die Thomsongleichung (bzw. die korrigierte Form dieser Gleichung) wird, wie bereits erwähnt, unter der Voraussetzung zur Bestimmung der Porenverteilung herangezogen, daß der Sorbend in den Poren als normale Flüssigkeit kondensiert wird. Im Bereich atomarer Dimensionen verlieren aber Begriffe wie Oberflächenspannung, Dichte, Dampfdruck und Randwinkel ihre strenge Gültigkeit. Es ist vorauszusehen, daß sich aufgrund

statistischer Schwankungen diese Werte von den im Makroskopischen beobachteten in unbekannter Weise unterscheiden werden.

In der Tat zeigt an Silicagel adsorbiertes Wasser beim Abkühlen bis zu - 65°C keinen Knick in der Dampfdruckkurve. Das ist ein Zeichen dafür, daß Wasser hier nicht im gewöhnlichen Sinne flüssig ist. Die Tatsache, daß die Sättigungsvolumina V_{go} verschiedener Sorbenden (als Flüssigkeit berechnet) beim Relativdruck = 1 oftmals identisch sind, deutet andererseits darauf hin, daß der Sorbend in einer flüssigkeitsähnlichen Form adsorbiert sein muß.(14) (15)

Man darf aus diesem Grunde wohl annehmen, daß sich die oben diskutierten Daten nicht so grundsätzlich verändern werden, daß der Wert der Thomsongleichung gänzlich in Frage gestellt wird. Es wird vielmehr so sein, daß die erhaltenen Ergebnisse die Verhältnisse einigermaßen richtig wiedergeben.

d. Ergebnisse.

In den folgenden Tabellen sind die beim Relativdruck p_e/p_o adsorbierten Volumina flüssigen Stickstoffs in mm^3 angegeben. Es wurde der Wert von 34,588 cm^3 für das Molvolumen des flüssigen Stickstoffs der Berechnung zugrundegelegt. Ferner sind die kritischen Radien angegeben, die sich aus den Relativdrucken mit Hilfe der korrigierten Thomsongleichung (X) ableiten lassen. Weiterhin sind die y-Werte aufgeführt, die zur graphischen Ermittlung der Oberflächen notwendig sind. Im Anschluß an die Tabellen finden sich jeweils die berechneten spez. Oberflächen in m^2/g.

Tab.1

Präp.I (110°)

a

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c1} [Å]	$y \cdot 10^{-4}$ [$m^{-2} \cdot g$]
0,0021	53,31	5,25	0,142
0,0924	94,55	9,50	3,818
0,2195	121,58	12,69	8,201
0,3039	142,08	14,92	10,894
0,5369	198,14	23,93	
0,6991	230,65	37,01	
0,8138	241,37	58,71	
0,9533	247,92	193,76	
1,0022	299,71	--	
0,9979	261,21	--	
0,9360	252,10	162,28	
0,8554	251,15	74,70	
0,7835	249,85	50,82	
0,6595	247,42	32,75	
0,6112	246,01	28,68	
0,5611	241,25	25,31	
0,5284	235,47	23,49	
0,5041	229,59	22,28	
0,4817	223,35	21,23	
0,4494	192,32	19,87	
0,4316	178,20	19,13	
0,3810	161,56	17,31	
0,3104	144,26	15,12	
0,2434	128,44	13,29	
0,1520	108,16	11,00	

Tab.2

Präp.I (110°)

b

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c1} [Å]	$y \cdot 10^{-4}$ [$m^{-2} \cdot g$]
0,0025	55,54	5,57	0,163
0,0980	96,15	9,40	4,007
0,2200	124,26	12,70	8,047
0,3085	144,36	15,07	10,955
0,5054	191,62	22,33	
0,6506	232,46	31,94	
0,7320	235,27	41,39	
0,9232	247,82	136,34	
1,0008	271,43	--	
1,0018	347,71	--	
0,9450	252,87	124,20	
0,8243	250,90	62,06	
0,7602	249,87	46,08	
0,6149	246,58	28,93	
0,5398	238,28	23,88	
0,4857	224,72	21,42	
0,4662	209,46	20,58	
0,4399	183,74	19,48	
0,3776	160,31	17,20	
0,2969	140,76	14,47	
0,1864	115,56	11,87	

B.E.T.-Oberflächen: $O_{Ia} = 292,2\ m^2/g$

$O_{Ib} = 295,9\ m^2/g$

Tab.3

Präp.I (110°)

c

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c1} [Å]	$y \cdot 10^{-4}$ [$m^{-2} \cdot g$]
0,0024	55,05	5,55	0,154
0,0999	96,55	9,70	4,076
0,2229	123,68	12,77	8,223
0,3086	143,77	15,08	11,223
0,5554	203,76	24,99	
0,7335	235,53	41,60	
0,8633	245,21	79,64	
0,9352	248,42	160,37	
1,0021	316,80	--	
0,9968	255,42	--	
0,9202	252,17	131,50	
0,8431	250,92	69,14	
0,6917	248,28	36,13	
0,6411	247,01	31,11	
0,5812	243,66	26,58	
0,5465	238,00	24,48	
0,5202	232,23	23,15	
0,4956	226,38	21,87	
0,4720	206,64	20,81	
0,4559	191,47	20,12	
0,4135	171,21	18,45	
0,3413	151,53	16,05	
0,2693	133,85	13,09	
0,1691	111,08	11,43	

Tab.4

Präp.II (150°)

a

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c1} [Å]	$y \cdot 10^{-4}$ [$m^{-2} \cdot g$]
0,0012	47,17	5,28	0,093
0,0735	84,78	8,99	3,317
0,1955	110,32	12,09	7,808
0,2875	130,21	14,49	10,984
0,5327	195,38	23,71	
0,6576	228,26	32,66	
0,8143	250,49	58,88	
0,9469	257,51	194,07	
1,0026	301,12	--	
0,9994	267,68	--	
0,9282	261,40	145,33	
0,8498	259,96	72,07	
0,7774	258,98	49,46	
0,6559	256,27	32,41	
0,6120	253,94	28,72	
0,5756	248,16	26,21	
0,5467	242,11	24,48	
0,5017	230,39	22,16	
0,4609	202,35	20,60	
0,4538	180,76	20,01	
0,4224	168,61	88,79	
0,3623	149,42	16,71	
0,2918	131,74	14,61	
0,1894	109,05	11,93	
0,1205	94,81	10,22	

Präp.II (150°) b :		
	0,0015	0,109
	0,0808	3,610
	0,2038	8,117
	0,2922	11,148

B.E.T.-Oberflächen: O_{Ic} = 293,7 m^2/g; O_{IIa} = 274,1 m^2/g

O_{IIb} = 274,7 m^2/g

Tab.5

Präp.III (200°)

a

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c1} [Å]	$y \cdot 10^{-4}$ [$m^{-2} \cdot g$]
0,0018	44,74	5,42	0,145
0,1058	77,33	9,86	5,424
0,2307	98,70	12,98	10,768
0,3120	114,03	15,18	14,095
0,4968	160,47	21,90	
0,5926	191,94	27,34	
0,8906	247,38	97,32	
0,9392	249,60	170,43	
1,0044	318,12	--	
0,9981	256,08	--	
0,9160	254,20	125,09	
0,8393	253,03	67,60	
0,7185	250,65	39,45	
0,6694	249,02	34,70	
0,6257	243,02	29,81	
0,5977	236,29	27,70	
0,5725	230,38	26,02	
0,5551	222,89	24,98	
0,5038	195,20	22,24	
0,4783	183,26	21,09	
0,4527	161,45	19,99	
0,4148	138,10	18,50	
0,3357	118,64	15,88	
0,2130	94,75	12,52	
0,1297	80,83	10,45	

Tab.6

Präp.III (200°)

b

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c1} [Å]	$y \cdot 10^{-4}$ [$m^{-2} \cdot g$]
0,0019	44,83	5,43	0,147
0,1035	77,48	9,80	5,281
0,2305	99,11	12,97	10,712
0,3145	115,40	15,23	14,091
0,5187	168,98	22,98	
0,6192	201,43	29,29	
0,7202	228,73	39,70	
0,8600	246,56	77,05	
0,9481	250,65	198,21	
0,9809	251,64	523,86	
0,9958	255,81	--	
1,0014	333,23	--	
0,9569	255,54	237,35	
0,8549	253,82	74,50	
0,7904	252,86	52,49	
0,7068	251,19	37,94	
0,6482	248,66	31,72	
0,5912	237,12	27,24	
0,5249	210,13	23,30	
0,4997	198,00	22,07	
0,4723	176,18	20,83	
0,4351	152,37	19,29	
0,3700	128,71	16,96	
0,3090	114,18	15,09	
0,2445	101,24	13,31	
0,1530	85,00	11,03	

B.E.T.-Oberflächen: $O_{IIIa} = 232,2\ m^2/g$

$O_{IIIb} = 234,2\ m^2/g$

Tab.7

Präp.IV (250°)

a

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c1} [Å]	$y \cdot 10^{-4}$ [$m^{-2} \cdot g$]
0,1822	19,90	11,77	39,69
0,2586	21,98	13,67	56,25
0,3381	25,39	15,95	71,30
0,6409	38,30	31,09	
0,7707	52,16	48,09	
0,8286	68,02	63,55	
0,8784	109,82	88,08	
0,8946	134,00	100,82	
0,9304	198,62	149,63	
1,0066	252,50	--	
1,0021	232,38	--	
0,9798	209,57	494,18	
0,8995	208,15	116,95	
0,8801	195,68	89,25	
0,8620	146,75	78,13	
0,8198	84,21	60,56	
0,7227	48,89	40,02	
0,6428	39,74	31,25	
0,5141	32,23	22,75	
0,3316	25,04	15,75	
0,2180	20,98	12,64	

Tab.8

Präp.IV (250°)

b

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c1} [Å]	$y \cdot 10^{-4}$ [$m^{-2} \cdot g$]
0,0869	16,89	9,37	19,97
0,2243	21,26	12,80	48,41
0,3340	25,53	15,83	69,66
0,6699	41,03	33,77	
0,7629	52,27	46,40	
0,7897	58,29	52,27	
0,8529	86,40	73,48	
0,8773	109,32	87,29	
0,9048	161,03	111,14	
0,9680	205,72	316,67	
1,0042	248,15	--	
0,9995	218,75	--	
0,9483	209,13	199,18	
0,8869	205,04	94,34	
0,8781	190,07	87,87	
0,8630	140,44	78,60	
0,8099	79,40	57,53	
0,6983	46,11	36,93	
0,4868	31,87	21,47	
0,2066	21,07	12,37	

Präp.IV (250°)	c:	0,0970	22,49
		0,2332	50,22
		0,3309	69,83

B.E.T.-Oberflächen: $O_{IVa} = 48,58\ m^2/g$

$O_{IVb} = 48,85\ m^2/g$

$O_{IVc} = 48,64\ m^2/g$

Tab.9

Präp.V (300°)

a

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c1} [Å]	$y \cdot 10^{-4}$ [$m^{-2} \cdot g$]
0,0362	17,14	7,79	7,76
0,1091	22,37	9,94	19,42
0,2269	27,52	12,88	37,81
0,3332	32,78	15,80	54,03
0,6320	53,03	30,31	
0,6910	62,81	36,04	
0,7613	81,78	46,24	
0,8085	100,46	57,17	
0,8740	147,10	85,10	
1,0111	201,67	--	
0,8984	191,60	104,40	
0,8462	162,42	70,42	
0,7950	128,49	53,55	
0,7183	89,04	39,44	
0,6511	62,44	31,99	
0,5054	43,57	22,33	
0,3525	35,18	16,40	
0,2442	29,84	13,30	

Tab.10

Präp.V (300°)

b

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c1} [Å]	$y \cdot 10^{-4}$ [$m^{-2} \cdot g$]
0,1151	22,93	10,09	20,10
0,2342	28,05	13,05	38,67
0,3399	33,26	16,01	54,89
0,5373	43,99	23,96	
0,6401	53,83	31,02	
0,6961	63,16	36,62	
0,7532	78,81	44,82	
0,8090	103,12	57,30	
0,8389	118,86	67,38	
0,9030	174,14	109,17	
0,9266	182,30	142,26	
0,9546	190,75	225,40	
1,0064	220,46	--	
1,0003	198,10	--	
0,9145	195,78	123,10	
0,8763	189,25	86,65	
0,8607	179,24	77,42	
0,8260	143,77	62,65	
0,7433	103,66	43,19	
0,6923	75,37	36,19	
0,5708	50,59	25,91	

B.E.T.-Oberflächen: $O_{Va} = 63,573\ m^2/g$

$O_{Vb} = 63,577\ m^2/g$

Tab.11

Präp.VI (670°)

a

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c1} [Å]	$y.10^{-2}$ [$m^{-2}.g$]
0,1765	1,63	11,62	4,68
0,2469	1,80	13,37	6,43
0,3379	2,04	15,94	8,87
0,5437	2,32	24,32	
0,7122	2,96	38,62	
0,8453	3,81	70,10	
0,9315	5,44	152,00	
0,9581	7,41	243,97	
0,9775	16,89	444,98	
0,9882	30,45	837,72	
0,9945	43,48	(1745,12)	
0,9995	55,97	--	
0,9845	51,56	641,88	
0,9785	43,44	464,44	
0,9762	34,43	420,87	
0,9714	21,76	352,77	
0,8371	4,33	66,68	
0,4948	3,43	21,82	
0,3049	2,62	14,98	

Tab.12

Präp.VI (670°)

b

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c1} [Å]	$y.10^{-2}$ [$m^{-2}.g$]
0,0455	0,98	8,13	1,71
0,1543	1,23	11,07	5,28
0,2483	1,43	13,40	8,20
0,3582	1,65	16,59	11,99
0,6199	2,24	29,33	
0,8096	3,14	57,43	
0,9202	5,23	131,50	
0,9504	19,94	207,17	
0,9578	34,30	242,37	
0,9633	48,12	276,92	
0,9767	61,19	430,75	
0,9859	73,82	701,46	
0,9930	85,95	--	
0,9948	97,73	--	
0,9990	108,90	--	
0,9850	93,93	661,43	
0,9806	68,38	513,53	
0,9587	43,53	247,11	
0,9498	18,82	204,66	
0,6970	3,56	36,74	
0,2409	2,47	13,21	

B.E.T.-Oberflächen: $O_{VIa} = 3,83\ m^2/g$

$O_{VIb} = 3,05\ m^2/g$

Anmerkung: Die Präparate VIa und VIb wurden auf verschiedene Weise hergestellt.

5. Berechnung der Porenverteilungsfunktionen.

Die Berechnung der Porenverteilungsfunktionen aus den Stickstoffisothermen stößt auf prinzipielle Schwierigkeiten, da die Adsorptions- und Desorptionsisothermen in gewissen Relativdruckbereichen nicht identisch sind, sondern eine Hysteresis bilden. Die Frage, welcher der beiden Äste zur Auswertung herangezogen werden muß, ist nicht eindeutig zu beantworten. Es seien daher einige der wichtigsten Modellvorstellungen wiedergegeben, die eine Hysteresebildung bewirken können. Eine Zusammenstellung der entsprechenden Literatur findet sich u.a.bei S.J.Gregg (15) und J.Stauff (16).

a. Theorien zur Erklärung der Hysteresebildung.

Zsigmondy (10) nahm an, daß der Benetzungswinkel ß für die Ausbildung der Hystereseerscheinung verantwortlich ist. Für den Adsorptionsast der Isotherme nahm er einen fortschreitenden ($ß_1$) und für den Desorptionsast einen rückschreitenden ($ß_2$) Randwinkel an. Ist nun $ß_1$ größer als $ß_2$, so wird nach der Thomsongleichung für einen gegebenen Gleichgewichtsdruck bei der Adsorption ein kleinerer kritischer Porenradius vorhanden sein als bei der Desorption.

Auch Cohans (17) Überlegungen stimmen mit dieser Theorie überein. Er nimmt an, daß bei der Adsorption die Flüssigkeit als zylindrische Schicht mit einem kreisförmigen Meniskus die Poren umgibt und daß die Verdampfung von einem halbkugeligen Meniskus aus erfolgt.

Coelingh (18) vertrat eine ähnliche Hypothese. Er gab zu bedenken, daß die Kapillaren sicher keinen kreisförmigen Querschnitt haben, daß die Kapillarkondensation daher an den Stellen stärkster Krümmung einsetzt. Bei der weiteren Kondensation nimmt also der Krümmungsradius laufend ab, wobei der Dampfdruck des Kondensats steigt, bis die ganze Kapillare gefüllt ist.Die Verdampfung des Kondensats kann nun bei der Desorption von den Enden der Kapillare her an einem angenähert

halbkugeligen, konkaven Meniskus erfolgen.

Große Anschaulichkeit besitzt die Inkbottle-Theorie (19) von Mc.Bain. Unter einer Inkbottlepore stellt man sich einen relativ großen Hohlraum vor, der nur durch einen engen Hals zugänglich ist. Bei der Adsorption wird sich eine solche Pore kontinuierlich mit Flüssigkeit füllen, während sich bei der Desorption das gesamte Volumen gemäß der korrigierten Thomsongleichung erst bei einem Relativdruck entleert, welcher dem Radius der engsten Stelle im Porenhals entspricht. Wenige Inkbottleporen von genügend großem Hohlraum können daher sehr viele Poren von kleinem Radius vortäuschen.

In einigen, wenn auch nicht allen Fällen, scheint die Hysteresebildung auf die verzögerte Gleichgewichtseinstellung während der Adsorption bzw. Desorption zurückzuführen zu sein.(15)

Jede dieser Hypothesen wäre in der Lage, die Verhältnisse für das Zustandekommen der Hystereseerscheinungen zu beschreiben. Im Realfalle dürften sicherlich mehrere Mechanismen zusammen die Hysteresebildung bewirken.

Nach den Theorien von Zsigmondy, Cohan und Coelingh sollte man durch Auswertung der Desorptionsisothermen Porenverteilungen erhalten, die den wahren Verhältnissen entsprechen. Nach der Inkbottle-Theorie von Mc.Bain sollte jedoch eher die Adsorptionsisotherme zur Auswertung herangezogen werden. Soweit diese Theorien im Zusammenhang mit der Porenform stehen, (Coelingh,Mc.Bain) sei hier auf die im Anhang dieser Arbeit befindlichen elektronenmikroskopischen Aufnahmen verwiesen.

b. Einfluß des Sorbenden und des Adsorbenten auf die Hysteresebildung.

Coelingh (18) (16) wies nach, daß die Herstellungsbedingungen und damit die mittleren Porenradien von Silicagelen für das Auftreten der Hysterese verantwortlich waren. Er zeigte, daß Präparate des mittleren Porenradius von etwa 10 Å mit Wasser zwar eine Hysterese bildeten, jedoch nicht mit Alkohol

oder Benzol. Bei mittleren Porenradien von 20 bis 130 Å trat der Hystereseeffekt auch bei den größeren Molekülen wie Alkohol oder Benzol auf, während keiner der drei Prüfdämpfe diesen Effekt bei einer Probe des mittleren Porenradius von 400 Å zeigte.

Anderson (9) (s.a.16) zeigte, daß der Verlauf der Isothermen mit dem Druck gewöhnlich von Sorbend zu Sorbend verschieden ist. Es ist jedoch auffallend, daß Beginn und Ende der Hystereseschleifen sowie das adsorbierte Sättigungsvolumen V_{go} beim Relativdruck = 1 oftmals bei gleichen Volumenwerten liegen.

c. Methoden zur Bestimmung der Porenverteilungsfunktionen.

Um die Länge bzw. Häufigkeit (L_R) der Poren in Abhängigkeit vom Radius zu ermitteln, trägt man wie in Abb.4 bis 8 das adsorbierte Volumen V_a des flüssigen Stickstoffs gegen den Porenradius auf. Das an irgendeinem Punkt der Isothermen adsorbierte Stickstoffvolumen V_a setzt sich aus zwei Teilvolumina zusammen. Es wird ein bestimmtes Stickstoffvolumen benötigt, um alle Kapillaren mit Radien, die kleiner oder gleich dem kritischen Radius R_c sind, mit Flüssigkeit zu füllen (V_c) und ein anderer Teil wird dazu verwandt, die Vielschichtdicke aller Poren mit größerem als dem kritischen Radius zu verstärken (V_t). Es gilt demnach:

$$(XI) \qquad V_a = V_c + V_t$$

Setzt man für V_c und V_t die entsprechenden Integrale ein, so erhält man:(s.a.(11))

$$(XII) \qquad V_a = \int_0^{R_c} R^2 \pi L_{(R)} dR + t \int_{R_c}^{\infty} 2R\pi L_{(R)}\, dR - \pi t^2 \int_{R_c}^{\infty} L_{(R)} dR$$

$$V_a = V_{c(\leq R_c)} + t\, 0_{(>R_c)} - \pi t^2 L_{(>R_c)}$$

Mit anderen Worten: das adsorbierte Volumen setzt sich aus dem in den Kapillaren kondensierten Volumen $V_{c(\leq R_c)}$, dem Volumen der Vielschichtdicke t auf der freien Oberfläche O aller nichtgefüllten Kapillaren zusammen, vermindert um ein Korrekturglied, welches der Tatsache Rechnung trägt, daß das Volumen einer Röhre kleiner ist als das Produkt aus äußerer Oberfläche und Röhrendicke. Ist V_{go} das Gesamtvolumen bzw. das adsorbierte Volumen beim Relativdruck = 1, so gilt außerdem für das Volumen der nicht aufgefüllten Kapillaren:

$$(XIII) \quad V_{go} - V_a = \int_{R_c}^{\infty} (R-t)^2 \pi L_{(R)} dR$$

In den Gleichungen (XII) und (XIII) bleibt als einzige Unbekannte $L_{(R)}$ unter dem Integralzeichen. Es ist daher schwierig, $L_{(R)}$ durch eine einfache analytische Methode zu eliminieren. Es sind jedoch verschiedene Näherungsmetnoden anwendbar um L in Abhängigkeit vom Porenradius zu bestimmen.

Vernachlässigt man das Volumen der Vielschichtdicke V_t gegenüber V_c, so läßt sich ein qualitatives Bild der Porenverteilungsfunktion durch graphische Differenzierung erhalten. Man trägt dazu V_a gegen log R_c auf und bestimmt die Werte für $dV_a/d\log R_c$. Da V_t vernachlässigt wird, liefert diese Methode für große R_c prozentual zu niedere und für kleine R_c prozentual zu hohe Werte. Ferner liegt das Häufigkeitsmaximum an der Stelle des Wendepunkts der Isothermen, was nicht immer mit den tatsächlichen Verhältnissen in Einklang stehen muß.

Setzt man voraus, daß die Porenverteilung einem Gaußschen oder Maxwellschen Verteilungsgesetz entsprechen soll, so läßt sich $L_{(R)}$ durch Einführung bestimmter Parameter nach diesen Gesetzen berechnen. (11).Auch W.O.Milligan und R.C.Adams (20) geben eine neue Gleichung zur Berechnung der Porenverteilung nach dem Muster der Gauß-Verteilung an. Diese Methoden sind jedoch ungeeignet, Feinheiten der Häufigkeitsverteilungen wiederzugeben, wie z.B. das Vorhandensein mehrerer Verteilungsmaxima.

d. Methode von Barrett, Joyner und Halenda.

Die bisher beschriebenen Verfahren liefern bestenfalls qualitativ richtige Ergebnisse. Wir bedienten uns daher der Methode obiger Autoren (21), um die Integralgleichung (XIII) zu lösen. Der Gedankengang zur Lösung dieser Integralgleichung sei hier kurz skizziert.

Die Funktion des adsorbierten Volumens strebt, wie aus Abb. 2 und 3 ersichtlich, für höhere Relativdrucke einem Sättigungswert zu. In der Nähe des Sättigungsdruckes tritt also kaum noch Kapillarkondensation auf. Poren mit relativ großem Radius sind daher nur in verschwindend geringer Zahl vorhanden, sodaß sie vernachlässigt werden können. Wie aus Abb. 4 bis 8 ersichtlich ist, gehen unsere Isothermen schon bei Radien, die weit unter 100 Å liegen, in den fast waagerechten Teil über. Es ist daher in guter Näherung statthaft, willkürlich einen Porenradius von z.B. 110 Å als den größtmöglichen Radius zu definieren und ihm das Gesamt- oder Sättigungsvolumen V_{go} zuzumessen.

Die Isothermen lassen sich nun vom Radius R = 0 bis R = 110 Å in gleich große Intervalle ΔR einteilen. Jedem Radienintervall ΔR entspricht eine Änderung der adsorbierten Stickstoffmenge ΔV. Idealisiert man jedes Radienintervall $\Delta R = R_2 - R_1$ zu einer Pore mit dem mittleren Radius $\bar{R} = R_1 + \Delta R/2$ und mißt dieser die Vielschichtdicke $t_{(\bar{R})}$ zu, so läßt sich die Integralgleichung (XIII), begonnen mit dem größten mittleren Porenradius, schrittweise lösen.

e. Ableitung der Formel zur Bestimmung der Porenverteilungsfunktionen unter Berücksichtigung der Methode von Barrett, Joyner und Halenda.

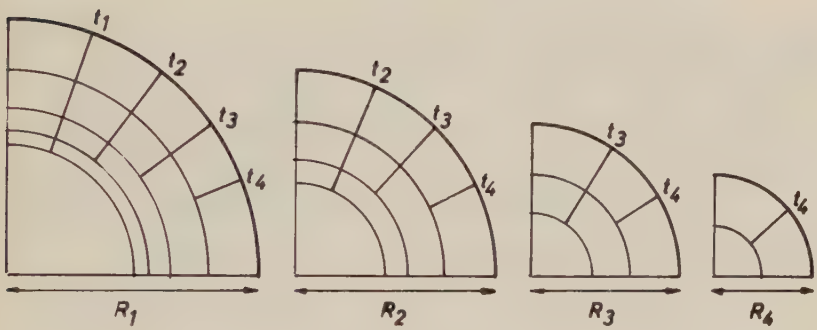
An einem einfachen Beispiel von vier zylindrischen Poren sei die Aufstellung der Formel erläutert.

Ist $\bar{R}_1$ der mittlere Porenradius der größten vorkommenden Poren und ist ΔR die Größe des Porenintervalls, so läßt sich

unter Berücksichtigung der Vielschichtdicke t_1, die nach Gleichung (X) dem Radius R_1 entspricht, aus dem desorbierten Volumen ΔV_1 pro Radienintervall ΔR die Länge des Zylinders mit dem inneren Radius $R_1 - t_1$ bestimmen.

$$\frac{\Delta V_1}{\Delta R} = (\bar{R}_1 - t_1)^2 \pi L_{(R_1)}$$

Da alle Größen bekannt sind, läßt sich $L_{(R_1)}$ berechnen.



Wird nun die zweitgrößte Pore mit dem Radius $\bar{R}_2$ entleert, so setzt sich das hierbei freiwerdende Volumen aus dem Volumen des Zylinders mit dem Radius $\bar{R}_2 - t_2$ und dessen Länge $L_{(R_2)}$ sowie dem Röhrenvolumen aus dem inneren Radius $\bar{R}_1 - t_1$, der Dicke $t_1 - t_2$ und der Länge $L_{(\bar{R}_1)}$ zusammen.

$$\frac{\Delta V_2}{\Delta R} = (\bar{R}_2 - t_2)^2 \pi L_{(\bar{R}_2)} + \left[2(\bar{R}_1 - t_1)\pi (t_1 - t_2) + \pi (t_1 - t_2)^2\right] \cdot L_{(\bar{R}_1)}$$

Aus dieser Gleichung läßt sich $L_{(R_2)}$ berechnen.
Für die Volumina, die bei der Entleerung der Poren mit den mittleren Radien R_3 und R_4 frei werden, gilt analog:

$$\frac{\Delta V_3}{\Delta R} = (R_3-t_3)^2\pi L_{(R_3)} + \left[2(R_1-t_2)\pi (t_2-t_3) + \pi(t_2-t_3)^2\right] L_{(R_1)} + \left[2(R_2-t_2)\pi (t_2-t_3) + \pi(t_2-t_3)^2\right] L_{(R2)}$$

$$\frac{\Delta V_4}{\Delta R} = (R_4-t_4)^2\pi L_{(R_4)} + \left[2(R_1-t_3)\pi (t_3-t_4) + \pi(t_3-t_4)^2\right] L_{(R_1)} + \left[2(R_2-t_3)\pi (t_3-t_4) + \pi(t_3-t_4)^2\right] L_{(R2)} + \left[2(R_3-t_3)\pi (t_3-t_4) + \pi(t_3-t_4)^2\right] L_{(R3)}$$

Als allgemeine Beziehung für das desorbierte Volumen pro Radienintervall läßt sich die Gleichung (XIV) schreiben.

$$(XIV)\quad \frac{\Delta V}{\Delta R} = \left[\bar{R}_c - t_{(\bar{R}_c)}\right]^2 \pi L_{(\bar{R}_c)} + \sum L_{(>\bar{R}_c)} \cdot \left\{\left[\bar{R}_{(>\bar{R}_c)} - t_{(\bar{R}_c+\Delta R)}\right] 2\pi \left[t_{(\bar{R}_c+\Delta R)} - t_{(\bar{R}_c)}\right] + \pi\left[t_{(\bar{R}_c+\Delta R)} - t_{(\bar{R}_c)}\right]^2\right\}$$

Für $t_{(\bar{R}_c+\Delta R)} - t_{(\bar{R}_c)} = \Delta t$ folgt für $L_{(\bar{R}_c)}$:

$$(XV)\quad L_{(\bar{R}_c)} = \frac{\Delta V}{\Delta R} \frac{1}{\pi\left[\bar{R}_c - t_{(\bar{R}_c)}\right]^2} - \frac{1}{\pi\left[\bar{R}_c - t_{(\bar{R}_c)}\right]^2} \cdot \sum L_{(>\bar{R}_c)} \left\{2\pi\Delta t \cdot \left[R_{(>\bar{R}_c)} - t_{(\bar{R}_c+R)}\right] + \pi\Delta t^2\right\}$$

Hierbei bedeuten: $\bar{R}_c$ der mittlere kritische Porenradius eines gegebenen Porenintervalls; $L_{(\bar{R}_c)}$ die Länge der Poren mit dem mittleren kritischen Radius $\bar{R}_c$; $t_{(\bar{R}_c)}$ die dem Radius $\bar{R}_c$ entsprechende Vielschichtdicke; $L_{(>\bar{R}_c)}$ die Länge der Poren mit mittleren kritischen Radien, die größer sind als $\bar{R}_c$;

$t_{(\bar{R}_c+\Delta R)}$ die dem Radius $\bar{R}_c + R$ entsprechende Vielschichtdicke;

$\bar{R}_{(>\bar{R}_c)}$ die mittleren Radien aller Porenintervalle, die größer sind als $\bar{R}_c$.

Wheeler (11) führte aus, daß die von Barrett, Joyner und Halenda angegebene Gleichung zur Ermittlung der Porenverteilung nur eine grobe Näherung darstellt. Er leitete eine exaktere Gleichung der Form (XVI) ab.

$$(XVI)\quad R_c^2\, L_{(\bar{R}_c)}\, \Delta R = \frac{R_c^2}{(\bar{R}_c-t)^2}\,\Delta V - \frac{R_c^2}{(\bar{R}_c-t)^2}\cdot 2\pi\Delta t \sum (\bar{R}-t)\, L_{(\bar{R})}\, \Delta R$$

Die Gleichung (XV) trägt u.a. gegenüber Gleichung (XVI) der Tatsache Rechnung, daß sich die $(\bar{R} - t)$-Werte unter dem Summenzeichen im Verlaufe der Desorption ständig vergrößern. In Gleichung (XV) geht außerdem noch ein Korrekturglied mit πt^2 ein. Man darf annehmen, daß in Gleichung (XVI) der Faktor π auf der linken Seite wegen eines Druckfehlers fehlt.

Die Gleichung (XV) läßt sich durch Zusammenfassung bekannter Größen zu Konstanten wesentlich vereinfachen.

$$(XVII)\quad L_{(R_c)} = \Delta V \cdot k_{1(R)} - \Sigma L_{(>R_c)} \cdot k_{2(R,t)}$$

$k_{1(R)}$ ist eine für jeden kritischen Radius spezifische Konstante. Haben wir also n Intervalle, so beinhaltet diese Konstante auch n Werte.

$k_{2(R,t)}$ beinhaltet für jeden Radius mehrere Werte, die von t abhängen. Für den größten Radius erhält man dabei n-1 Werte und für den vorletzten einen Wert.

f. Ergebnisse.

In den Tabellen 13 bis 22 sind für die Präparate I bis V neben den mittleren Porenradien $\bar{R}_c$ die entsprechenden Volumeninkremente ΔV angegeben. ΔR wurde zu 5 Å gewählt. Mit Hilfe dieser Daten wurden aus Gleichung (XVII) die $L_{(R_1)}$ -Werte sowohl für die Adsorptions- wie für die Desorptionsisothermen berechnet. Hieraus lassen sich die Oberflächenwerte ΔO_1 und die Volumenwerte ΔV_1 nach den Formeln

$$\Delta O_1 = 2\bar{R}_c \pi L_{(R1)}$$

$$\Delta V_1 = \bar{R}_c^2 \pi L_{(R1)}$$

ermitteln. Die Summierung der ΔO_1- und der ΔV_1-Werte führt zu den O_{g1} und V_{g1}-Werten. Bei den Präparaten I bis III wurden die $L_{(R1)}$-Werte nicht bis zu dem mittleren Porenradius von 107,5 Å angegeben. Die O_{g1}- und V_{g1}-Werte beziehen sich jedoch auf die Summierung über diesen gesamten Bereich, weshalb sie durchaus etwas größer sein können als die Summe der hier angegebenen Daten.

Die Abbildungen 4 bis 8 geben die Stickstoffisothermen gegen den Porenradius aufgetragen wieder. Gleichzeitig wurden die Porenverteilungen in Abhängigkeit vom mittleren Porenradius eingezeichnet.

Anmerkung: der Index 1 wurde gewählt, da die Vielschichtdickefunktion t_1 der Gleichung (IX) und die Porenradien R_{c1} der Gleichung (X) in die Berechnung eingehen.

Tabelle 13

Präparat I (110°) Ads.Isoth.

$\bar{R}_c$ [Å]	ΔV [mm³]	$L_{(R1)}$ [10^{16}Å]	ΔO_1 [m²]	ΔV_1 [mm³]
2,5	50,27	--	--	--
7,5	47,33	5541	130,57	48,97
12,5	46,67	5364	210,68	131,68
17,5	33,86	1749,8	96,21	84,19
22,5	24,74	698,3	49,36	55,53
27,5	17,19	305,2	25,82	35,51
32,5	8,21	93,3	9,53	15,48
37,5	5,00	39,9	4,71	8,82
42,5	3,33	19,6	2,62	5,57
47,5	2,33	10,5	1,57	3,72
52,5	1,67	5,9	0,98	2,56
57,5	1,20	3,4	0,61	1,76
62,5	0,39	0,7	0,15	0,46
			O_{g1}: 535,8	V_{g1}: 409,4

Tabelle 14

Präparat I (110°) Des.Isoth.

$\bar{R}_c$ [Å]	ΔV [mm³]	$L_{(R1)}$ [10^{16}Å]	ΔO_1 [m²]	ΔV_1 [mm³]
2,5	50,27	--	--	--
7,5	47,33	1749	41,22	15,46
12,5	46,67	4636	182,10	113,81
17,5	47,46	2549,5	140,18	122,66
22,5	48,20	1506,4	106,49	119,81
27,5	6,60	119,9	10,37	14,25
32,5	1,40	15,6	1,59	2,59
37,5	0,94	7,4	0,87	1,64
42,5	0,66	3,8	0,51	1,09
47,5	0,47	2,1	0,31	0,74
52,5	0,16	0,5	0,08	0,20
			O_{g1}: 483,0	V_{g1}: 392,0

Tabelle 15

Präparat II (150°) Ads.Isoth.

R_c [Å]	ΔV [mm^3]	$L_{(R1)}$ [10^{16}Å]	ΔO_1 [m^2]	ΔV_1 [mm^3]
2,5	41,00	--	--	--
7,5	48,47	7434	175,18	65,69
12,5	41,60	4105,4	161,24	100,77
17,5	38,87	1993,9	109,64	95,93
22,5	28,86	810,9	57,33	64,49
27,5	19,27	333,1	28,78	39,57
32,5	10,93	124,4	12,70	20,64
37,5	6,14	48,6	5,73	10,73
42,5	4,46	26,2	3,50	7,44
47,5	3,47	15,8	2,35	5,59
52,5	2,67	9,6	1,39	4,17
57,5	2,20	6,5	1,17	3,36
62,5	1,60	3,9	0,76	2,37
			O_{g1}:562,9	V_{g1}:434,3

Tabelle 16

Präparat II (150°) Des.Isoth.

R_c [Å]	ΔV [mm^3]	$L_{(R1)}$ [10^{16}Å]	ΔO_1 [m^2]	ΔV_1 [mm^3]
2,5	41,00	--	--	--
7,5	48,47	3009	70,91	26,59
12,5	41,60	3253,3	127,77	79,86
17,5	53,33	2818,7	154,99	135,61
22,5	58,54	1827,0	129,16	145,31
27,5	8,93	162,9	14,08	19,36
32,5	2,47	29,0	2,96	4,81
37,5	1,06	8,6	1,01	1,90
42,5	0,47	2,7	0,36	0,76
47,5	0,13	0,4	0,07	0,16
			O_{g1}:502,4	V_{g1}:419,3

Tabelle 17

Präparat III (200°) Ads.Isoth.

$\bar{R}_c$ [Å]	ΔV [mm^3]	$L_{(R1)}$ [10^{16}Å]	ΔO_1 [m^2]	ΔV_1 [mm^3]
2,5	42,93	--	--	--
7,5	34,87	--	--	--
12,5	35,00	2926,8	114,95	71,84
17,5	34,67	1646,5	90,53	79,22
22,5	30,66	836,2	59,11	66,50
27,5	22,47	380,9	32,91	45,26
32,5	16,13	184,4	18,83	30,60
37,5	11,80	97,0	11,43	21,43
42,5	6,34	38,2	5,10	10,84
47,5	4,06	18,7	2,79	6,63
52,5	2,74	9,9	1,64	4,30
57,5	1,93	5,6	1,02	2,92
62,5	1,27	3,0	0,59	1,84
			O_{g1}: 341,9	V_{g1}:355,8

Tabelle 18

Präparat III (200°) Des.Isoth.

$\bar{R}_c$ [Å]	ΔV [mm^3]	$L_{(R1)}$ [10^{16}Å]	ΔO_1 [m^2]	ΔV_1 [mm^3]
2,5	42,93	--	--	--
7,5	34,87	--	--	--
12,5	35,00	2003,4	78,68	49,18
17,5	48,67	2412,2	132,63	116,05
22,5	61,66	1885,6	133,30	149,97
27,5	21,07	387,4	33,47	46,02
32,5	5,73	68,9	7,04	11,44
37,5	1,27	10,3	1,21	2,27
42,5	0,73	4,3	0,58	1,23
47,5	0,50	2,3	0,34	0,80
52,5	0,17	0,5	0,09	0,23
			O_{g1}:309,5	V_{g1}:381,3

Tabelle 19

Präparat IV (250°) Ads.Isoth.

$\bar{R}_c$ [Å]	ΔV [mm^3]	$L_{(R1)}$ [10^{16} Å]	ΔO_1 [m^2]	ΔV_1 [mm^3]
2,5	11,40	--	--	--
7,5	6,20	--	--	--
12,5	6,27	49,3	1,94	1,12
17,5	5,46	62,7	3,45	3,02
22,5	4,20	14,3	1,01	1,14
27,5	4,00	14,8	1,28	1,75
32,5	4,47	21,3	2,17	3,53
37,5	4,40	17,8	2,10	3,93
42,5	4,73	17,1	2,29	4,86
47,5	5,00	15,7	2,34	4,97
52,5	5,27	14,2	2,34	6,13
57,5	5,80	13,6	2,46	7,08
62,5	6,73	14,0	2,75	8,59
67,5	6,15	10,7	2,27	7,67
72,5	7,99	12,7	2,88	10,45
77,5	7,80	10,8	2,64	10,22
82,5	8,40	10,4	2,69	11,11
87,5	8,80	9,7	2,66	11,65
92,5	9,26	9,1	2,64	12,24
97,5	10,14	9,0	2,76	13,46
102,5	11,26	9,1	2,92	14,97
107,5[x)]	(66,60)	(50,4)	(17,01)	(91,41)
			O_{g1}: 62,61	V_{g1}:229,30

x) Das Volumeninkrement über $\bar{R}_c$=107,5 Å beinhaltet die Volumina aller Poren mit Radien, die größer als 105 Å sind. Analoges gilt für alle folgenden Tabellen.

Tabelle 20

Präparat IV (250°) Des.Isoth.

$\bar{R}_c$ [Å]	ΔV [mm³]	$L_{(R1)}$ [10^{16} Å]	ΔO_1 [m²]	ΔV_1 [mm³]
2,5	11,40	--	--	--
7,5	6,20	--	--	--
12,5	6,27	--	--	--
17,5	5,46	(3,20)	(0,18)	(0,15)
22,5	4,54	0,0	--	--
27,5	4,53	10,7	0,93	1,27
32,5	5,00	19,7	2,01	3,26
37,5	5,47	22,3	2,62	4,92
42,5	6,40	24,9	3,32	7,05
47,5	7,66	26,9	4,01	9,53
52,5	9,47	29,4	4,85	12,72
57,5	11,47	30,9	5,58	16,03
62,5	13,26	30,7	6,03	18,83
67,5	15,27	30,5	6,48	21,85
72,5	17,00	29,5	6,72	24,36
77,5	19,33	29,4	7,17	27,77
82,5	25,54	34,4	8,92	36,77
87,5	24,53	29,2	8,02	35,10
92,5	6,53	6,8	1,99	9,20
97,5	1,67	1,5	0,47	2,31
102,5	0,60	0,5	0,16	0,81
107,5	(2,73)	(2,1)	(0,70)	(3,75)
			O_{g1}: 69,95	V_{g1}: 235,5

Tabelle 21

Präparat V (300°) Ads.Isoth.

$\bar{R}_c$ [Å]	ΔV [mm^3]	$L_{(R1)}$ [10^{16} Å]	ΔO_1 [m^2]	ΔV_1 [mm^3]
2,5	17,74	--	--	--
7,5	7,01	--	--	--
12,5	6,80	--	--	--
17,5	7,00	87,3	4,80	4,20
22,5	6,94	77,6	5,49	6,17
27,5	6,63	55,6	4,80	6,61
32,5	8,70	71,2	7,27	11,81
37,5	8,60	54,3	6,40	11,99
42,5	9,53	48,9	6,53	13,87
47,5	9,74	40,2	6,00	14,25
52,5	10,20	34,6	5,71	14,99
57,5	9,86	27,6	4,99	14,35
62,5	9,34	21,9	4,30	13,43
67,5	8,73	17,3	3,67	12,39
72,5	8,33	14,2	3,23	11,70
77,5	7,74	11,5	2,79	10,81
82,5	7,26	9,4	2,44	10,06
87,5	6,67	7,6	2,10	9,17
92,5	6,07	6,1	1,78	8,25
97,5	4,93	4,4	1,36	6,62
102,5	3,80	3,0	0,98	5,02
107,5	(25,80)	(19,5)	(6,59)	(35,41)
			O_{g1}: 81,22	V_{g1}:221,1

Tabelle 22

Präparat V (300°) Des.Isoth.

$\bar{R}_c$ [Å]	ΔV [mm^3]	$L_{(R1)}$ [10^{16} Å]	ΔO_1 [m^2]	ΔV_1 [mm^3]
2,5	17,74	--	--	--
7,5	7,01	--	--	--
12,5	6,80	--	--	--
17,5	7,27	3,3	0,18	0,16
22,5	8,73	93,9	6,64	7,46
27,5	10,47	111,5	9,63	12,25
32,5	12,80	114,8	11,72	19,05
37,5	20,73	159,2	18,76	35,17
42,5	16,94	97,6	13,04	27,70
47,5	12,60	55,6	8,30	19,70
52,5	9,40	32,5	5,36	14,08
57,5	8,40	23,8	4,29	12,34
62,5	9,93	24,0	4,71	14,70
67,5	12,20	25,3	5,37	18,14
72,5	13,87	24,9	5,67	20,55
77,5	8,20	12,7	3,08	11,95
82,5	4,93	6,6	1,71	7,07
87,5	2,93	3,4	0,95	4,13
92,5	1,67	1,7	0,50	2,31
97,5	1,60	1,5	0,45	2,20
102,5	0,87	0,7	0,23	1,18
107,5	(2,73)	(2,1)	(0,70)	(3,75)
			O_{g1}: 101,3	V_{g1}: 233,9

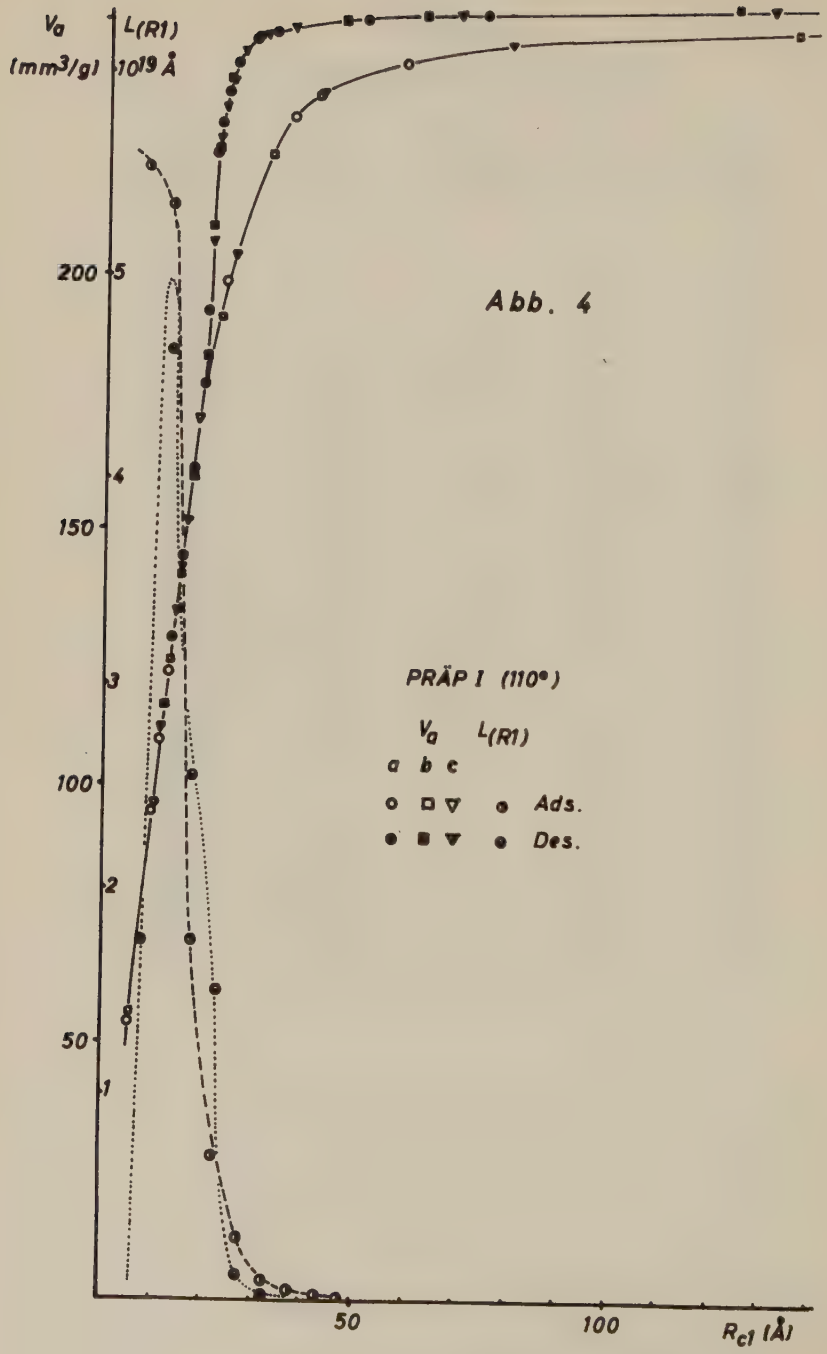

V_a (mm³/g)
L(R1) 10¹⁹ Å
200
150
100
50
5
4
3
2
1
50
100
R_{c1} (Å)
PRÄP I (110°)
V_a L(R1)
a b c
Ads.
Des.

Abb. 4

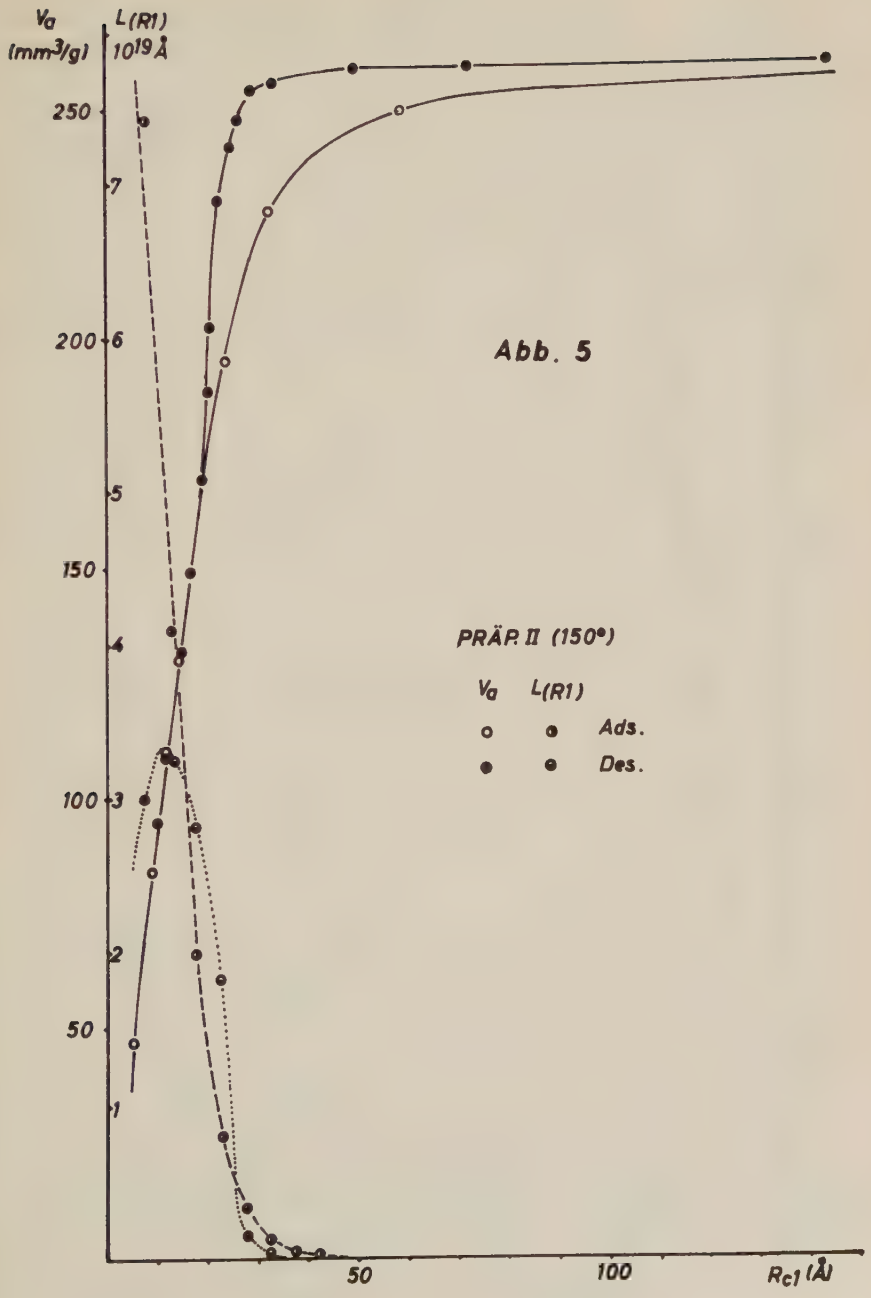

Va
(mm³/g)
L(R1)
10¹⁹ Å
250
200
150
100
50
7
6
5
4
3
2
1
50
100
Rc1 (Å)
PRÄP. II (150°)
Va L(R1)
Ads.
Des.

Abb. 5

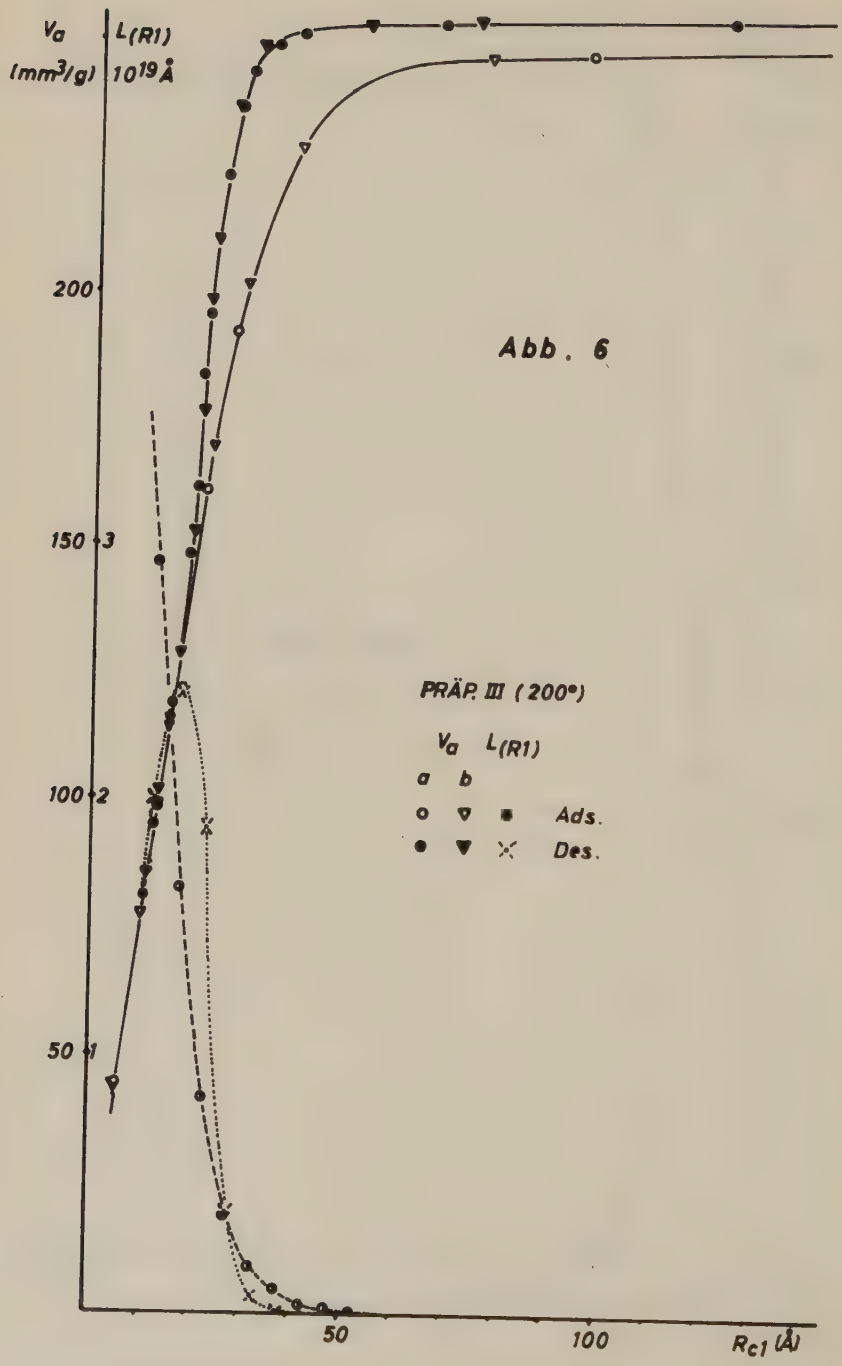

V_a (mm³/g)
$L_{(R1)}$ 10^{19} Å
200
150
100
50
3
2
1
50
100
R_{c1} (Å)
PRÄP. III (200°)
V_a $L_{(R1)}$
a b
Ads.
Des.

Abb. 6

Abb. 7

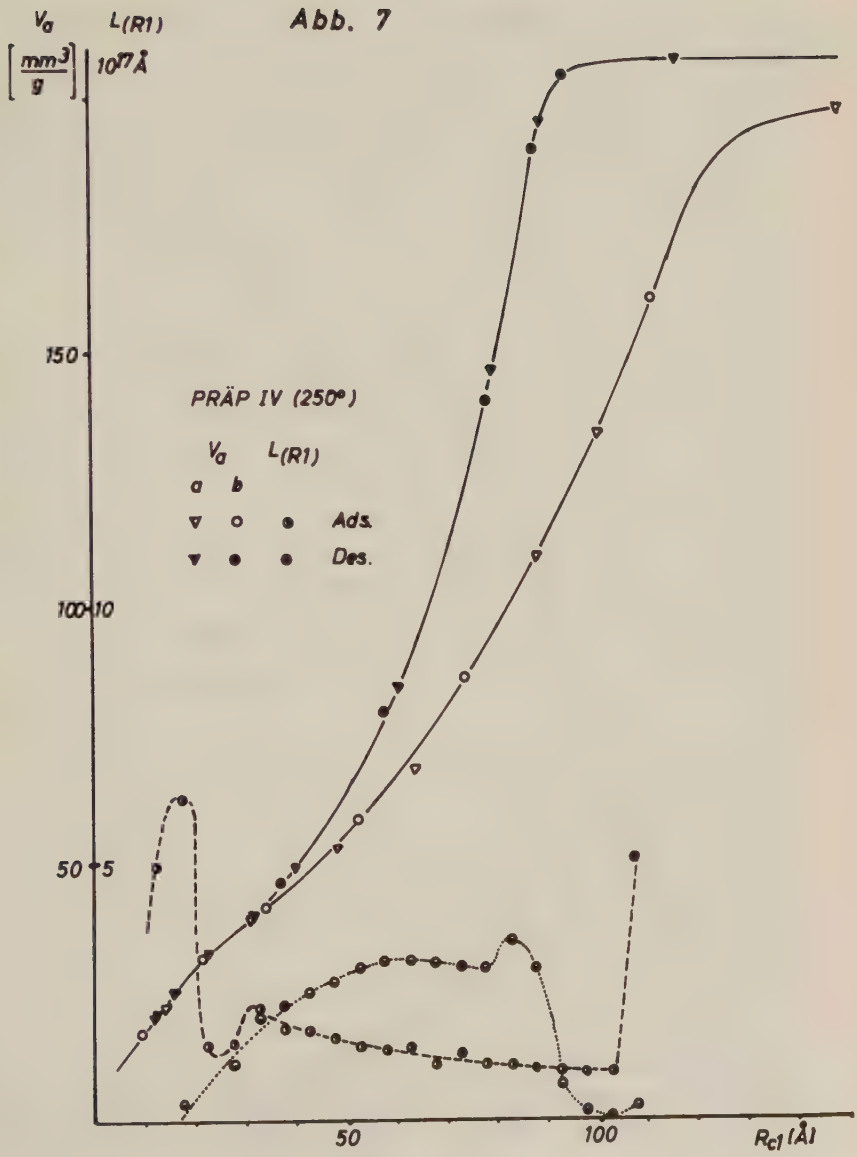
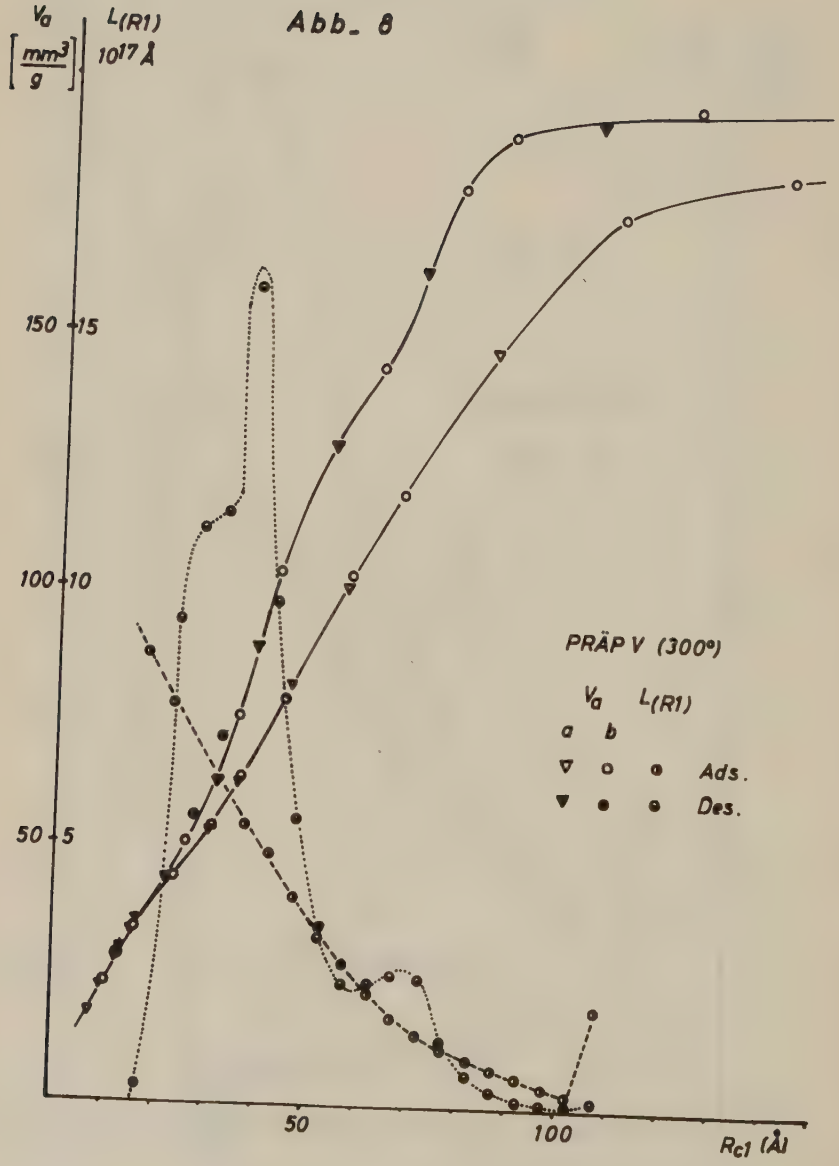

V_a
$\left[\frac{mm^3}{g}\right]$
L(R1)
10^{17} Å
150
100
50
10
5
PRÄP IV (250°)
V_a L(R1)
a b
Ads.
Des.
50
100
R_{c1} (Å)

Abb. 8


V_a $\left[\frac{mm^3}{g}\right]$
$L(R1)$ 10^{17} Å
150
15
100
10
50
5
50
100
R_{c1} (Å)
PRÄP V (300°)
V_a $L(R1)$
a b
Ads.
Des.

g. Diskussion der Ergebnisse.

Wie aus den Abbildungen 4 bis 8 hervorgeht, gleichen die aus den Desorptionsisothermen berechneten Verteilungsfunktionen außer dem bei 250° getemperten Präparat IV eher log-normalen Funktionen als Gaußschen Verteilungen. Das Präparat V (300°) zeigt zwei Maxima entsprechend den beiden Wendepunkten der Desorptionsisotherme. Verteilungsfunktionen mit mehreren Maxima wurden mehrfach beobachtet. Es ist besonders von Aktivkohle bekannt, daß sie bis zu drei Maxima in ihrem Porenverteilungsspektrum besitzen kann.

Der diskontinuierliche Verlauf der Porenverteilungen , besonders bei Präparat IV, kann durch Inkbottleporeneinfluß erklärt werden. Dieser wirkt sich bekanntlich fehlerhaft auf die Desorptionsisothermen aus. Wenn auch bei dem Präparat V die Schulter bei etwa $\bar{R}_c$ = 27,5 Å unter Umständen als drittes verdecktes Maximum gedeutet werden könnte, läßt die Form der Porenverteilung die Annahme eines reellen zweiten Häufigkeitsmaximums bei Präparat IV nicht zu. Man kann durchaus annehmen, daß im allgemeinen Größenverteilungen in der Natur nicht völlig diskontinuierlich verlaufen, sondern irgendeinem Verteilungsgesetz folgen. Es liegt auf der Hand, daß zumindest hier Inkbottleporen den steilen Abfall gegen größere Radien hin bewirken werden.

Berechnet man die Häufigkeitsverteilungen aus den Adsorptionsisothermen, so stellt man fest, daß, mit Ausnahme der des Präparates IV, die Porenhäufigkeit von größeren Radien bis zu einem kleinsten kontinuierlich steigt, um dann ohne Übergang auf den Wert 0 für das nächstkleinere Intervall abzufallen. Auch im Präparat IV beobachtet man zunächst einen kontinuierlichen Anstieg, der jedoch von einem Minimum unterbrochen wird.

Es bestehen also ganz charakteristische Unterschiede hinsichtlich der Form des Porenverteilungsspektrums, je nachdem ob zur Auswertung die Adsorptions- oder die Desorptionsisothermen herangezogen werden. Die Adsorptionsisothermen liefern gewöhnlich Kurven, die von größeren Radien zu kleineren hin kontinuierlich zu einem Maximalwert steigen, um dann übergangslos auf den Wert 0 abzufallen. Die Desorptionsisothermen liefern

dagegen Kurven mit einem oder mehreren ausgeprägten Maxima. Diese Kurven ähneln meist log-normalen Verteilungsfunktionen.

Die Tabelle 23 gibt noch einmal eine Übersicht der bereits in den Tabellen 1 bis 22 angeführten Größen. Die B.E.T.-Oberflächen und die Werte der Sättigungsvolumina V_{go} der Isothermen beim Relativdruck = 1 sind den O_{g1} und V_{g1}-Werten, die aus den Porenverteilungen der Desorptions- wie der Adsorptionsisothermen berechnet wurden, gegenübergestellt. Die Prozentzahlen geben an, um wieviel die betr. Werte größer sind als die Bezugswerte: B.E.T.-Oberflächen bzw. V_{go}-Werte.

Tabelle 23

	Oberflächen $[m^2/g]$			Gesamtporenvolumina $[mm^3/g]$		
		(Ads.)	(Des.)		(Ads.)	(Des.)
Präp.Nr.	B.E.T.	O_{g1}	O_{g1}	V_{go}	V_{g1}	V_{g1}
I(110°)	294	536	483	254	410	324
		82%	64%		61%	54%
II(150°)	274	563	502	263	434	419
		105%	82%		65%	60%
III(200°)	233	342	310	256	356	381
		46%	32%		39%	49%
IV(250°)	48,7	62,5	70,0	210	229	236
		28%	43%		9%	12%
V(300°)	63,6	81,2	101,3	197	221	234
		28%	59%		12%	18%

Der Vergleich zeigt, daß die O_{g1}-Werte sehr viel größer sind als die entsprechenden B.E.T.-Oberflächen. Es ergeben sich Unterschiede bei der Auswertung der Adsorptionsisothermen bis zu 105% und bei den Desorptionsisothermen bis zu 82%.

Da zumindest die Porenverteilungsfunktionen der Präparate I bis III sehr viele Poren kleiner Radien aufweisen, wäre eine Korrektur der B.E.T.-Oberflächen nach Joyner, Weinberger und Montgomery (7) denkbar. Es lassen sich jedoch bestenfalls eine Vergrößerung der B.E.T.-Oberflächen um etwa 10% abschätzen. (s.a.unter Punkt 3c dieser Arbeit). Mit diesem Argument lassen sich die hohen Diskrepanzen der Oberflächenwerte ebensowenig erklären wie durch den Einfluß der Inkbottleporen, der sich gerade bei relativ engen Verteilungsspektren nicht so stark bemerkbar machen kann. Inkbottleporen können zwar auch hier vorhanden sein, doch wird der Fehler (bezogen auf die Gesamtoberflächen O_{g1}) , der entsteht, wenn Poren bei einem etwas kleineren als ihrem tatsächlichen Radius entleert werden, unbedeutend sein. Größer müßte sich dieser Fehler bei Präparaten auswirken, die ein sehr breites Porenverteilungsspektrum besitzen. Doch gerade hier (Präp.IV und V) erkennt man eine verbesserte Übereinstimmung mit den B.E.T.-Oberflächen.

Ferner läßt sich aus dem Oberflächenvergleich nicht der Schluß ziehen, welche der beiden Möglichkeiten zur Porenhäufigkeitsberechnung die wahrscheinlichere ist. Für die Präparate I bis III liefert die Auswertung der Desorptionsisothermen und für die Präparate IV und V die der Adsorptionsisothermen die besseren Übereinstimmungen mit den B.E.T.-Oberflächen.

Vergleicht man die Gesamtporenvolumina V_{go} mit den entspr. V_{g1}-Werten, so ergibt sich , daß die letzteren zum Teil auch stark erhöht sind. Da Inkbottleporen zwar die Oberflächenwerte, nicht aber die Volumenwerte V_{g1} beeinflussen können, ist es klar, daß ein methodischer Fehler bei der Auswertung der Isothermen vorliegen muß.

Die Näherungsformel, nach der Methode von Barrett, Joyner und Halenda entwickelt, würde solch hohe Fehler nicht erklären. Ein Vergleich der Formeln (XV) und (XVI) zeigt, daß die Wheelersche Gleichung noch größere $L_{(R)}$ - Werte und damit noch größere O_{g1} und V_{g1} - Werte ergeben muß.

Es läßt sich auch leicht zeigen, daß der Fehler, den man bei der Berechnung von $L_{(R)}$ macht, indem man für R_c das arithmetische Mittel nimmt, nur sehr klein ist. Streng genommen

müßten die Volumeninkremente über ΔR durch das mittlere Radienquadrat $\overline{R^2}$ und nicht durch das Quadrat des mittleren Radius $\bar{R}^2$ dividiert werden. Die Größe des Fehlers läßt sich durch eine Gegenüberstellung beider Werte ermitteln. Ist R_1 die untere und $R_1 + \Delta R$ die obere Grenze des Porenintervalls, so gilt:

$$\bar{R}^2 = (R_1 + \Delta R/2)^2 \; ; \; \overline{R^2} = 1/\Delta R \int_{R_1}^{R_1 + R} R^2 dR = (R_1 + \Delta R/2)^2 + \Delta R^2/12$$

für $\Delta R = 5$ folgt: $\overline{R^2} = \bar{R}^2 + 2{,}08$

Für das kleinste Intervall $\bar{R}_c = 2{,}5$ Å, in welchem bei unseren Präparaten keine Poren nachzuweisen sind, wurde daher der $L_{(R)}$-Wert um 33,2%, im folgenden um 3,7%, im dritten um 1,3% und im vierten bei einem $\bar{R}_c = 17{,}5$ Å um 0,7% zu hoch werden. Diese Korrekturen wirken sich auf die Endergebnisse kaum aus.

Die großen Abweichungen der O_{g1}- und V_{g1}-Werte von den Bezugsgrößen sind also wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Vielschichtdickefunktion oder die Thomsonradien fehlerhaft sind. Die Halsey-Gleichung wurde zwar an vielen Beispielen empirisch bestätigt, es lag aber in der Natur der Sache, daß nur Körper mit ebenen Oberflächen zum Vergleich herangezogen werden konnten. Es ist sinnvoll, zu behaupten, daß t nicht nur eine Funktion des Druckes, sondern auch des Krümmungsradius ist. Es wird wohl so sein, daß für jeden Krümmungsradius eine eigene Abhängigkeit der Vielschichtdicke t vom Relativdruck existiert. Um die vorhandenen Diskrepanzen zu beneben, muß t von hohen Relativdrucken zu geringeren hin stärker fallen.

6. Halsey-Gleichung für die Adsorptions-Isothermen zweier Eisenoxid-Präparate.

Um zu sehen, wie weit die Gleichung für die Vielschichtdicke t von der von Wheeler standardisierten Form der Halsey-Gleichung abweichen kann, soll die Beziehung (VIII) für zwei verschieden hergestellte und unterschiedlich lange bei 670° getemperte Präparate (VIa und VIb) aufgestellt werden. Diese Präparate sind, wie elektronenmikroskopisch festgestellt wurde, frei von Mikroporen. Die Stickstoffadsorption beruht also in dem von uns untersuchten Druckbereich lediglich auf der Verstärkung der adsorbierten Schicht an den Kristallit-Oberflächen.

Die Meßwerte dieser Präparate finden sich in den Tabellen 11 und 12. Auf graphischem Wege wurden für die Auffeuchtungsäste für vorgegebene Relativdrucke folgende V_a-Werte gefunden.

Tabelle 24

	V_a [mm^3/g]	
p_e/p_o	VI a	VI b
0,1	1,589	1,117
0,2	1,745	1,324
0,3	1,910	1,530
0,4	2,095	1,735
0,5	2,305	1,940
0,6	2,560	2,184
0,7	2,893	2,508
0,8	3,420	3,050
0,9	4,590	4,510

B.E.T. - Oberflächen:

$O_{VIa} = 3{,}828\ m^2/g$

$O_{VIb} = 3{,}053\ m^2/g$

Berechnet man nun die Vielschichtdicke in Abhängigkeit vom Relativdruck nach der Formel:

$$(XVIII) \quad t = \frac{V_a}{O}$$

und trägt den log der Vielschichtdicke gegen den doppelten log des Relativdruckes auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Achsenabschnitt und Steigung sich die Halsey-Gleichung ermitteln läßt. Die hierzu benötigten Werte sind in der Tabelle 25 angegeben.

Tabelle 25

	t[Å]		log t		
p_e/p_o	VI a	VI b	VI a	VI b	log log p_o/p_e
0,1	4,151	3,659	0,61815	0,56336	0,0
0,2	4,559	4,337	0,65887	0,63719	-0,156
0,3	4,990	5,011	0,69810	0,69992	-0,282
0,4	5,473	5,683	0,73823	0,75458	-0,400
0,5	6,021	6,354	0,77967	0,80305	-0,521
0,6	6,688	7,154	0,83530	0,85455	-0,654
0,7	7,557	8,215	0,87835	0,91461	-0,810
0,8	8,934	9,990	0,95105	0,99957	-1,014
0,9	11,991	14,772	1,07882	1,16938	-1,340

Hieraus folgt für die Halsey-Gleichungen:

Präp.VI a: $\log t_{2a} = 0{,}588 - \frac{1}{2{,}742} \log \log \frac{p_o}{p_e}$

(XIX) $t_{2a} = 3{,}873 \left[\frac{1}{\log p_o/p_e} \right]^{\frac{1}{2{,}74}}$

Präp.VI b: $\log t_{2b} = 0{,}594 - \frac{1}{2{,}503} \log \log \frac{p_o}{p_e}$

(XX) $t_{2b} = 3{,}926 \left[\frac{1}{\log p_o/p_e} \right]^{\frac{1}{2{,}50}}$

Die Wheelersche Form dieser Gleichung erhält man aus (IX) zu:

$$t_1 = 5{,}568 \left[\frac{1}{\log p_o/p_e} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Diskussion der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Gleichungen (XIX) und (XX) stimmen mit der hier entwickelten Theorie gut überein, daß die adsorbierte Vielschichtdicke t nicht nur eine Funktion der Adsorptionsenergie eines bestimmten Stoffes ist, wie es Halsey für ebene Oberflächen voraussetzt, sondern auch eine Funktion des Krümmungsradius.

Die B.E.T.-Oberfläche des Präparates VIa ist größenordnungsmäßig um 25% höher als die des Präparates VIb. Da die elektronenmikroskopischen Aufnahmen angenähert kugelige Formen der Kristallite ergeben, läßt sich schließen, daß die Teilchen im Falle des Präparates VIa kleiner sind und damit eine stärker gekrümmte Oberfläche haben müssen als die des Präparates VIb. Hierdurch wird ganz offensichtlich sowohl der a-Faktor wie auch der Exponent 1/r der Halsey-Gleichung in der angegebenen Weise beeinflußt. Die Werte für t steigen für einen gegebenen Relativdruck ausgehend von t_{2a} über t_{2b} zu t_1. Nach den gemachten Erfahrungen dürfte zur Berechnung von t in der Wheelerschen Näherungsformel für die hier vermessenen Präparate zumindest ein größerer Exponent als 1/3 auftreten.

7. Bestimmung der Porenverteilungsfunktionen unter Berücksichtigung der für Eisenoxid erhaltenen Halsey-Gleichungen.

Obgleich hier die Ansicht vertreten wird, daß für jeden Krümmungsradius einer Pore im Realfalle eine eigene Beziehung zwischen adsorbierter Schicht und dem Relativdruck existiert, die außerdem noch von der Adsorptionsenergie abhängt, soll probeweise versucht werden, mit Hilfe der t_{2b}-Werte aus Gleichung (XX) nach bereits ausführlich diskutiertem Schema die Porenverteilung $L_{(R2)}$ für die Desorptionsisotherme des Präparates I zu berechnen.

Ferner soll der sicherlich zu kleine a-Faktor der Gleichung (XX) durch den Wheelerschen Wert ersetzt werden, um die Porenverteilungen $L_{(R3)}$ für die Desorptionsisothermen unserer Präparate zu bestimmen. Die Funktion für t hat in diesem Falle die Form:

$$(XXI) \qquad t_3 = 5{,}568 \left[\frac{1}{\log p_o/p_e} \right]^{\frac{1}{2{,}5}}$$

a. Ergebnisse.

Die folgenden Tabellen geben die Ergebnisse dieser Auswertungen wieder. Die Indices 2 bzw. 3 geben an, ob der Berechnung die Werte von t_{2b} oder t_3 zugrundegelegt wurden. Die p_e/p_o-Werte und die zugehörigen V_a-Werte wurden aus den Tabellen 1 bis 12 entnommen, soweit sie für die Bestimmung der betr. Desorptionsisothermen notwendig sind. Aus den p_e/p_o--Werten berechnen sich R_{c2} bzw. R_{c3}. Schließlich wurden nach bekanntem Verfahren die $L_{(R2)}$- und $L_{(R3)}$-Werte bestimmt und daraus die betr. ΔO_2, ΔO_3, ΔV_2 und ΔV_3-Werte berechnet. Die Summierung dieser Werte führt zu den O_{g2},O_{g3},V_{g2} und V_{g3}-Werten. Die $L_{(R3)}$-Werte finden sich, in % umgerechnet, in den Abb. 11 bis 15 graphisch dargestellt.

Tabelle 26

Präp.I a (110°)

(Des.)

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c2} [Å]	R_{c3} [Å]
0,0021	53,31	4,23	5,35
0,0924	94,55	7,99	9,62
0,2195	121,58	11,12	13,08
0,3039	142,08	13,38	15,49
0,8554	251,15	74,40	79.23
0,7835	249,85	49,90	53,87
0,6595	247,42	31,37	34,65
0,6112	246,01	27,25	30,24
0,5611	241,25	23,83	26,69
0,5284	235,47	21,97	24,72
0,5041	229,59	20,72	23,38
0,4817	232,35	19,68	22,26
0,4494	192,32	18,28	20,77
0,4316	178,20	17,57	20,01
0,3810	161,56	15,75	18,05
0,3104	144,26	13,57	15,69
0,2434	128,44	11,71	13,75
0,1520	108,16	9,47	11,24

Tabelle 27

Präp.I b (110°)

(Des.)

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c2} [Å]	R_{c3} [Å]
0,0025	55,54	4,31	5,45
0,0980	96,15	8,12	9,78
0,2200	124,26	11,13	13,09
0,3085	144,36	13,51	15,62
0,8243	250,90	61,43	65,85
0,7602	249,87	45,01	48,84
0,6149	246,58	27,52	30,48
0,5398	238,28	22,58	25,37
0,4857	224,72	19,87	22,45
0,4662	209,46	18,99	21,51
0,4399	183,74	17,90	20,37
0,3776	160,31	15,62	17,93
0,2969	140,76	13,14	15,28
0,1864	115,56	10,32	12,17

Tabelle 28

Präp.I c (110°)

(Des.)

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c2} [Å]	R_{c3} [Å]
0,0024	55,05	4,30	5,44
0,0999	96,55	8,17	9,83
0,2229	123,68	11,20	13,16
0,3086	143,77	13,51	15,62
0,8431	250,92	68,67	73,30
0,6917	248,28	34,80	38,10
0,6411	247,01	29,68	32,85
0,5812	243,66	25,12	28,01
0,5465	238,00	22,96	25,78
0,5202	232,23	21,53	24,25
0,4956	226,38	20,32	22,94
0,4720	206,64	19,24	21,79
0,4559	191,47	18,54	21,05
0,4135	171,21	16,87	19,29
0,3413	151,53	14,47	16,69
0,2693	133,85	12,40	14,47
0,1691	111,08	9,89	11,70

Tabelle 29

Präp.II a (150°)

(Des.)

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c3} [Å]
0,0012	47,17	5,06
0,0735	84,78	9,05
0,1955	110,23	12,40
0,2875	130,21	15,00
0,8498	259,96	76,42
0,7774	258,98	52,46
0,6559	256,27	34,29
0,6120	253,94	30,31
0,5756	248,16	27,64
0,5467	242,11	25,79
0,5017	230,39	23,26
0,4669	202,35	21,55
0,4538	188,76	20,96
0,4224	168,61	19,65
0,3623	149,42	17,40
0,2918	131,74	14,12
0,1894	109,05	12,25
0,1205	94,81	10,39

Tabelle 30

Präp.III a (200°)

(Des.)

p_e/p_o	V_a [mm³/g]	R_{c3} [Å]
0,0018	44,74	5,30
0,1058	77,33	10,00
0,2307	98,70	13,40
0,3120	114,03	15,43
0,9160	254,20	132,53
0,8393	253,03	71,65
0,7158	250,65	41,42
0,6694	249,02	35,70
0,6257	243,02	31,57
0,5977	236,29	29,21
0,5725	230,38	27,44
0,5551	222,89	26,30
0,5038	195,20	23,37
0,4783	183,26	22,10
0,4527	161,45	20,91
0,4148	138,10	19,33
0,3357	118,64	16,50
0,2130	94,75	12,90
0,1297	80,83	10,63

Tabelle 31

Präp.III b (200°)

(Des.)

p_e/p_o	V_a [mm³/g]	R_{c3} [Å]
0,0019	44,83	5,31
0,1035	77,48	9,93
0,2305	99,11	13,39
0,3145	115,40	15,81
0,8549	253,82	78,99
0,7904	252,86	55,58
0,7068	251,19	40,17
0,6482	248,66	33,42
0,5912	237,12	28,71
0,5249	210,13	24,51
0,4997	198,00	23,16
0,4723	176,18	21,81
0,4351	152,37	20,16
0,3700	128,71	17,68
0,3090	114,18	15,64
0,2445	101,24	13,78
0,1530	85,00	11,27

Tabelle 32

Präp.IV a (250°)

(Des.)

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c3} [Å]
0,1822	19,90	12,06
0,2586	21,98	14,16
0,3381	25,39	16,59
0,8995	208,15	111,87
0,8801	195,68	94,60
0,8620	146,75	82,81
0,8198	84,21	64,25
0,7227	48,89	42,45
0,6428	39,74	33,00
0,5141	32,23	23,91
0,3316	25,04	16,51
0,2180	20,98	13,03

Tabelle 33

Präp.IV b (250°)

(Des.)

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c3} [Å]
0,0869	16,89	9,47
0,2243	21,26	13,50
0,3340	25,53	16,12
0,8869	205,42	99,98
0,8781	190,07	93,14
0,8630	140,44	83,38
0,8099	79,40	61,09
0,0983	46,11	39,03
0,4868	31,87	22,51
0,2066	21,07	12,72

Tabelle 34

Präp. V a (300°)

(Des.)

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c3} [Å]
0,0362	17,14	7,76
0,1091	22,37	10,09
0,2269	27,52	13,29
0,3332	32,79	16,42
0,8462	162,42	74,70
0,7950	128,49	56,76
0,7183	89,04	41,78
0,6511	62,44	33,81
0,5054	43,57	23,45
0,3525	35,18	17,06
0,2442	29,84	13,78

Tabelle 35

Präp. V b (300°)

(Des.)

p_e/p_o	V_a [mm^3/g]	R_{c3} [Å]
0,1151	22,93	10,25
0,2343	28,54	13,48
0,3399	33,26	16,63
0,5373	43,99	25,23
0,9145	195,78	130,33
0,8764	189,25	91,85
0,8607	179,24	82,70
0,8260	143,77	66,47
0,7433	103,66	45,77
0,6923	75,37	38,29
0,5708	50,59	27,32

Tabelle 36

Präparat I (110°) Des.Isoth.

$\bar{R}_c$ [Å]	ΔV [mm³]	$L_{(R2)}$ [10^{16} Å]	ΔO_2 [m²]	ΔV_2 [mm³]
2,5	63,48	--	--	--
7,5	44,22	6769	159,51	59,81
12,5	42,70	3177,6	124,80	78,00
17,5	69,04	3133,5	186,40	163,10
22,5	19,91	494,1	34,92	39,29
27,5	3,71	56,1	4,84	6,66
32,5	1,13	11,3	1,15	1,87
37,5	0,81	5,9	0,70	1,30
42,5	0,57	3,2	0,42	0,90
47,5	0,37	1,6	0,24	0,57
			O_{g2}: 513,0	V_{g2}: 351,2

Tabelle 37

Präparat I (110°) Des.Isoth.

$\bar{R}_c$ [Å]	ΔV [mm³]	$L_{(R3)}$ [10^{16} Å]	ΔO_3 [m²]	ΔV_3 [mm³]
2,5	50,84	--	--	--
7,5	46,88	2259,0	53,23	19,96
12,5	40,74	3061,7	120,25	75,16
17,5	39,74	1907,3	104,87	91,76
22,5	57,94	1936,0	136,86	153,97
27,5	9,70	192,6	16,64	22,88
32,5	1,79	22,6	2,30	3,75
37,5	0,84	7,5	0,88	1,65
42,5	0,53	3,5	0,47	1,00
47,5	0,53	2,8	0,42	1,00
			O_{g3}: 435,9	V_{g3}: 371,1

Tabelle 38

Präparat II (150°) Des.Isoth.

$\bar{R}_c$ [Å]	ΔV [mm³]	$L_{(R3)}$ [10^{16} Å]	ΔO_3 [m²]	ΔV_3 [mm³]
2,5	46,3	--	--	--
7,5	45,6	602,0	15,72	5,89
12,5	38,4	2152,0	85,03	53,14
17,5	42,9	1983,0	105,62	92,42
22,5	65,7	2177,0	156,38	175,92
27,5	14,6	289.7	24,68	33,93
32,5	3,1	39,7	4,05	6,59
37,5	1,1	13,7	1,61	3,03
42,5	0,4	2,7	0,36	0,77
47,5	0,4	2,1	0,31	0,74
			O_{g3}: 393,8	V_{g3}: 372,4

Tabelle 39

Präparat III (200°) Des.Isoth.

$\bar{R}_c$ [Å]	ΔV [mm³]	$L_{(R3)}$ [10^{16} Å]	ΔO_3 [m²]	ΔV_3 [mm³]
2,5	42,5	--	--	--
7,5	34,6	--	--	--
12,5	32,3	957,0	37,58	23,49
17,5	41,2	1775,0	97,60	85,40
22,5	61,4	1961,0	138,63	155,96
27,5	27,8	547,9	47,34	65,09
32,5	9,2	120,7	12,33	20,03
37,5	2,1	19,3	2,27	4,26
42,5	0,5	3,4	0,45	0,96
47,5	0,4	2,1	0,31	0,74
			O_{g3}: 336,5	V_{g3}: 355,9

Tabelle 40

Präparat IV (250°) Des.Isoth.

$\bar{R}_c$ [Å]	ΔV [mm³]	$L_{(R3)}$ [10^{16} Å]	ΔO_3 [m²]	ΔV_3 [mm³]
2,5	12,1	--	--	--
7,5	5,5	--	--	--
12,5	5,4	--	--	--
17,5	5,5	--	--	--
22,5	4,6	--	--	--
27,5	4,3	--	--	--
32,5	4,4	3,5	0,36	0,58
37,5	4,7	9,4	1,10	2,08
42,5	5,5	15,2	2,03	4,31
47,5	6,5	19,1	2,85	6,77
52,5	7,9	22,5	3,71	9,74
57,5	9,3	23,8	4,30	12,36
62,5	10,7	24,4	4,79	14,97
67,5	12,3	24,9	5,28	17,82
72,5	13,8	24,6	5,60	20,31
77,5	16,6	26,4	6,43	24,91
82,5	22,7	32,4	8,40	34,64
87,5	26,2	33,2	8,85	38,73
92,5	18,7	21,1	6,13	28,36
97,5	8,4	8,4	2,57	12,54
102,5	1,2	1,1	0,35	1,82
107,5	1,0	0,8	0,27	1,45
			O_{g3}: 63,02	V_{g3}: 231,4

Tabelle 41

Präparat V (300°) Des.Isoth.

$\bar{R}_c$ [Å]	ΔV [mm^3]	$L_{(R3)}$ [10^{16} Å]	ΔO_3 [m^2]	ΔV_3 [mm^3]
2,5	13,1	--	--	--
7,5	9,3	--	--	--
12,5	8,0	--	--	--
17,5	8,0	--	--	--
22,5	8,2	52,4	3,70	4,17
27,5	8,8	68,2	5,89	8,10
32,5	10,6	82,4	8,41	13,67
37,5	15,2	111,3	13,11	24,58
42,5	19,8	120,6	13,70	29,11
47,5	14,6	68,2	10,18	24,17
52,5	10,2	36,8	6,07	15,93
57,5	7,6	21,9	3,96	11,38
62,5	7,9	19,6	3,85	12,03
67,5	9,3	20,1	4,26	14,38
72,5	12,4	23,7	5,40	19,57
77,5	11,6	19,2	4,68	18,12
82,5	7,6	11,0	2,85	11,76
87,5	5,4	6,8	1,88	8,22
92,5	3,5	3,9	1,14	5,27
97,5	1,6	1,6	0,49	2,37
102,5	1,1	0,9	0,31	1,61
107,5	0,8	0,7	0,22	1,18
			O_{B3}: 90,10	V_{B3}: 225,6

b. Diskussion der Ergebnisse.

Die Tabelle 42 gibt noch einmal eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der Tabellen 36 bis 41. Die angeführten Prozentzahlen geben an, um wieviel die betr. Werte größer sind als ihre Bezugsgrößen (B.E.T.-Oberflächen und Gesamtporenvolumina V_{go}).

Tabelle 42

	Oberflächen $[m^2/g]$ (Des.Isoth.)		Gesamtporenvolumina $[mm^3/g]$ (Des.Isoth.)	
Präp.Nr.	O_{g2}	O_{g3}	V_{g2}	V_{g3}
I (110°)	513	436	351	371
	74%	48%	38%	54%
II (150°)		394		372
		43%		41%
III (200°)		337		356
		44%		39%
IV (250°)		63,0		231
		29%		10%
V (300°)		90,1		226
		42%		14%

Erwartungsgemäß fällt die O_{g2}-Oberfläche wesentlich höher aus als die entspr. O_{g1}-Oberfläche. Zudem läßt sich aus Tabelle 36 erkennen, daß die $L_{(R2)}$-Funktion kein ausgeprägtes Maximum besitzt. Sie steigt, unterbrochen von einer Schulter bei etwa $\bar{R}_c$=15 Å, stetig zu kleineren Radien hin an.

Die O_{g3}- und V_{g3}-Werte zeigen durchweg eine verbesserte Übereinstimmung mit den Bezugsgrößen, verglichen mit den O_{g1}- und V_{g1}-Werten der Desorptionsisothermen.

Die $L_{(R3)}$-Verteilungsfunktionen der Präparate I und II zeigen, wie auch aus den Abb.11 - 15 ersichtlich, zusätzlich neue Maxima bei größeren Radien. Die ursprünglichen Maxima sind außerdem zu etwas größeren Radien hin verschoben.

Das Nichtauftreten der neuen Maxima bei den $L_{(R1)}$-Verteilungsfunktionen (aus den Desorptionsisothermen berechnet) läßt sich damit erklären, daß hier die Wendepunkte der Isothermen mit den Intervallgrenzen zufällig in etwa übereinstimmen.

Ob beide Maxima gerechtfertigt sind, oder nur eines von beiden, läßt sich nur mit Hilfe der Statistik belegen.

8. Bestimmung von Benzol- und Scheindichten.

Unter Benzoldichte D wird die Dichte der Gerüstsubstanz (=Kornvolumen abzüglich Porenhohlräume) verstanden. Sie wurden in einem Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer bestimmt. Dazu wurden die Proben zur Entgasung vorher 10 Minuten lang mit Benzol ausgekocht. Es wurde dabei schmelzpunktreines Benzol verwandt.

Die reziproken Werte der Benzoldichten stellen die Gerüstvolumina V_G pro Gramm dar.

Unter Scheindichte S wird die Dichte der Substanz einschließlich der Porenhohlräume verstanden. Die Bestimmung wurde mit Quecksilber vorgenommen, da Quecksilber Eisenoxid nicht benetzt und daher nicht in die Poren eindringen kann. Die Proben wurden dabei in einem Pyknometer mit eingeschliffenem Thermometer über einen eingeschliffenen Kapillar-Dreiwegehahn (dessen eines Ende einen Trichter zur Aufnahme des Quecksilbers enthält) evakuiert. Anschließend wurde das Gefäß über den Dreiwegehahn mit Quecksilber gefüllt und die Dichtemessung wie üblich ausgeführt.

Die reziproken Werte der Scheindichten stellen die Kornvolumina V_K pro Gramm dar. (= Gerüstvolumen + Porenvol.). Aus der Differenz von Korn- und Gerüstvolumen ergibt sich das Gesamtporenvolumen pro Gramm (V_p).

In der Tabelle 43 sind die Werte für D, S, V_G, V_K und V_P der Präparate I bis VI aufgeführt. Die V_P-Werte wurden zur Kontrolle mit den V_{go}-Werten, die sich aus den Stickstoffisothermen für den Relativdruck=1 gewinnen lassen, verglichen. Die Prozentzahlen beziehen sich auf die V_{go}-Werte.

Tabelle 43

Präp.Nr.	S [g/cm³]	D [g/cm³]	V_K [mm³/g]	V_G [mm³/g]	V_P [mm³/g]	V_{go} [mm³/g]
I (110°)	2,065	4,258	484,2	234,8	249,4 -2%	253,7
II (150°)	2,109	4,471	474,1	223,7	250,4 -5%	262,7
III (200°)	2,084	4,664	481,2	214,4	266,8 +4%	256,0
IV (250°)	2,426	5,116	412,2	195,5	216,7 +3%	210,3
V (300°)	2,520	5,121	396,9	195,3	201,6 +3%	197,4
VI (670°) (Präp.a)	4,203	5,173	237,9	193,3	44,6	

Wie aus der Tabelle 43 ersichtlich, stimmen die V_{go}- und die V_P - Werte mit $\pm$ 5% gut überein.

III. Elektronenmikroskopische Untersuchungen.

1. Problemstellung.

Die Mehrzahl der Autoren bevorzugt aufgrund von Überlegungen, die das Zustandekommen der Hystereseerscheinungen erklären können (s.a.Punkt 5a im Teil IIder Arbeit), die Desorptionsisothermen zur Berechnung der Porenverteilungen, obgleich die Inkbottletheorie für sich alleine betrachtet, die Auswertung der Adsorptionsisothermen sinnvoller erscheinen läßt. Porenverteilungen, wie sie nach der Quecksilber-Porosimetermethode erhalten werden, bestätigen diese Wahl (22) ebenso wie die Tatsache, daß die aus den Desorptionsisothermen hergeleiteten Oberflächenwerte oftmals besser mit den betr. B.E.T.-Oberflächen übereinstimmen als diejenigen aus den Adsorptionsisothermen.

Es ist jedoch fragwürdig, den Oberflächenvergleich als Kriterium für die Brauchbarkeit einer der beiden Isothermenäste zur Bestimmung der Porencharakteristik heranzuziehen. Wie bereits im 2.Teil der Arbeit festgestellt wurde, können durchaus Porenverteilungen, die aus den Adsorptionsisothermen hergeleitet wurden, Oberflächenwerte liefern, welche besser als die aus den Desorptionsisothermen ermittelten mit den betr. B.E.T.-Oberflächen übereinstimmen. Es gibt daher Autoren, die sich aufgrund ihrer Ergebnisse für die Auswertung der Adsorptionsisothermen zur Ermittlung der Porencharakteristik entschieden haben (23).

Für den Verlauf der beiden möglichen Verteilungsfunktionen ergeben sich charakteristische Unterschiede, wie bereits gezeigt wurde. Anhand statistischer Auswertungen elektronenmikroskopischer Aufnahmen soll daher geprüft werden, ob eine der beiden Verteilungsfunktionen der Form nach den tatsächlichen Verhältnissen nahekommt.

Die hier zum Vergleich herangezogene Methode hat gegenüber den indirekten Vergleichsmethoden den entscheidenden Vorteil, daß Fehlermöglichkeiten, die auf der Abweichung physika-

lischer Konstanten im Bereich molekularer Dimensionen wegfallen. Sie gestattet außerdem im Gegensatz zur Quecksilberporosimetermethode, Mikroporen bis zu einem Durchmesser von 10 bis 20 Å noch relativ genau zu bestimmen.

W.O.Milligan und C.R.Adams stellten bereits am System BeO - In_2O_3 mit Hilfe statistischer Auswertungen elektronenmikroskopischer Aufnahmen Porengrößenverteilungen auf. Die direkt vergrößerten Sekundärpartikel werden von den Autoren mit 60 bis 84 Å angegeben. Aus diesen Teilchengrößen wurden die Oberflächenwerte berechnet. Die Porenhäufigkeitsmaxima werden bei Radien zwischen 25 und 125 Å (!) gefunden. Mit Poren dürfte dabei wohl der Abstand zwischen den Sekundärpartikeln gemeint sein. Als Gesamtporenvolumen wurde das aus der betr. Wasser-Adsorptionsisotherme erhaltene zugrunde gelegt und aus der Porenhäufigkeit die Porenvolumenverteilung berechnet. Diese wurde mit den aus den Wasserdesorptionsisothermen hergeleiteten verglichen und eine gute Übereinstimmung konstatiert. Als Porenradius wurde dabei generell der um zwei adsorbierte Wasserschichten vergrößerte Thomsonradius (!) angenommen. Da jedoch aus den Porenverteilungen weder Oberflächen noch Porenvolumina berechnet und mit Bezugswerten verglichen wurden, bleibt der Aussagewert dieser Verteilungen zweifelhaft.

2. Präpariermethode.

Von den frischen, durch Brechen erhaltenen Spaltflächen der Eisenoxidpräparate wurden Kohleabdrücke hergestellt und elektronenmikroskopisch 40.000-fach vergrößert.

Um sicher zu gehen, daß man nur den Spaltflächenabdruck der Probe erhält, bettet man die Probe so in Paraffin ein, daß die Spaltfläche gerade mit der Paraffinoberfläche abschließt. Es wurde Paraffin als Einbettungsmittel gewählt, da dieses Material beim gelinden Erwärmen genügend plastisch ist und außerdem nur einen geringen Dampfdruck besitzt.

Die eingebetteten Proben wurden im Hochvakuum bei etwa

10^{-5} Torr mit Platin schräg beschattet und anschließend von allen Seiten gleichmäßig mit Kohle bedampft.

Das Eisenoxid wird in halbkonzentrierter Salzsäure oder 40 prozentiger Flußsäure gelöst. Flußsäure als Lösungsmittel hat sich besonders bei höher getemperten Präparaten gut bewährt. Die Kohlehäute schwimmen auf der Flüssigkeitsoberfläche und haben sich meist an kleine Paraffinflitter mechanisch angelagert, von denen sie nur schwer zu trennen sind. Überführt man Kohlehaut und Paraffinflitter gemeinsam in ein Gefäß, das eine mit Cyclohexan überschichtete verdünnte Salzsäure enthält, so tritt sofort eine Trennung der Bestandteile ein. Die Kohlehäute schwimmen an der Grenzfläche Cyclohexan - Wasser. Sie werden anschließend noch einmal in dem gleichen Gemisch und schließlich in destilliertem Wasser gebadet, von wo sie mit einem Kupfernetzchen, das als Objektträger zur elektronenmikroskopischen Untersuchung dient, aufgefischt werden.

3. Vorbemerkung zur Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Die elektronenmikroskopisch 40.000-fach vergrößerten Aufnahmen wurden bei den Präparaten I bis III noch 10-fach und bei den Präparaten IV und V 5-fach nachvergrößert. In der Regel wurden die Aufnahmen von je drei verschiedenen Spaltflächen zur Beschreibung einer Porenverteilung ausgewertet. Dabei wurden zwischen 1300 und 1800 Poren pro Statistik mit einer Meßlupe vermessen.

Besonders bei den höher getemperten Präparaten traten oft starke Abweichungen von kreisrunden Poren auf. Bei nicht zu enger elliptischer Form wurde die kleine Halbachse berücksichtigt, da es sich um einen schrägen Zylinderschnitt gehandelt haben könnte. Sehr langgestreckte Poren wurden entsprechend ihrem kleineren Durchmesser öfter gezählt. Bei vollkommen unregelmäßigen Gebilden mit Einschnürungen wurde versucht, sie unter Berücksichtigung der Einschnürstellen als Kreise, Ellipsen oder langgestreckte Porenkanäle anzunähern und ihre Durchmesser nach den bereits beschriebenen Methoden zu bestimmen. (S.a. das im Anhang dieser Arbeit wiedergegebene Beispiel zur Auswertung eines komplizierteren Porengebildes). Kleinere Poren, die sich innerhalb größerer Poren erkennen lassen, wurden nicht berücksichtigt, da für uns nur solche Poren von Interesse sind, die von der Schnittebene direkt getroffen werden (s.a.Korrektur der Porenstatistik).

4. Ergebnisse der Statistik.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Statistik aufgeführt. Die mit $n_{(R)}$ überschriebenen Spalten geben die Zahl der Poren an, die in einem bestimmten Radienintervall gefunden wurden. ΔR wurde in Analogie zur Auswertung der Stickstoffisothermen zu 5 Å gewählt. $\bar{R}$ ist der mittlere Porenradius eines Intervalls. Für jede Statistik ist ferner die Gesamtzahl der Poren $\Sigma n_{(R)}$ pro ausgezählter Fläche F angegeben.

Tabelle 44

R [Å]	Präp.I (110°) $n_{(R)}$	Präp.II (150°) $n_{(R)}$	Präp.III (200°) $n_{(R)}$	Präp.IV (250°) $n_{(R)}$	Präp.V (300°) $n_{(R)}$
2,5	(1)	(1)	--	--	--
7,5	139	302	60	1	--
12,5	546	785	330	5	11
17,5	327	420	403	6	16
22,5	188	204	260	18	56
27,5	106	84	142	31	84
32,5	50	28	78	50	106
37,5	21	7	28	60	115
42,5	4	--	14	75	118
47,5	5	1	2	89	111
52,5	--	1	1	89	105
57,5	1	--	--	92	100
62,5				88	99
67,5				88	100
72,5				79	104
77,5				73	104
82,5				68	100
87,5				60	86
92,5				52	75
97,5				46	61
102,5				39	50
107,5				36	42
112,5				32	36
117,5				29	27
122,5				23	26
127,5				18	22
132,5				17	13
137,5				12	12
142,5				10	9
147,5				6	9
152,5				5	6
157,5				4	5
162,5				5	5
167,5				3	5

Fortsetzung der Tabelle 44

R[Å]	Präp.I (110°) $n_{(R)}$	Präp.II (150°) $n_{(R)}$	Präp.III (200°) $n_{(R)}$	Präp.IV (250°) $n_{(R)}$	Präp.V (300°) $n_{(R)}$
172,5				4	2
177,5				2	4
182,5				1	2
187,5				1	3
192,5				1	2
197,5				2	2
202,5				1	2
207,5				1	-
212,5				1	-
217,5				1	-
222,5				-	1
227,5				-	-
232,5				-	1
$\Sigma n_{(R)}$:	1388	1833	1318	1324	1837
$F[\mu^2]$:	0,06375	0,06375	0,06375	1,2	1,2
	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)

5. Ausgleichung statistischer Schwankungen mit Hilfe des log-normalen Wahrscheinlichkeitsnetzes.

Das Zahlenmaterial der Tabelle 44 läßt erkennen, daß wir asymmetrische Verteilungskurven vor uns haben mit einem steilen Anstieg zu einem Maximum und einem flacheren Abfall zu größeren Radien hin. Es wurden daher die Summenprozentwerte berechnet und in ein Wahrscheinlichkeitsnetz eingetragen (Schleicher und Schüll, Nr.297 1/2 A3). Die Punkte liegen auf einer Geraden, womit der Beweis erbracht ist, daß eine log-normale Verteilungsfunktion vorliegt (24). Das Wahrscheinlichkeitsnetz bietet den Vorteil, besonders für den An- und Auslauf der Kurven,

für Radienbereiche also, für die wegen der wenigen Meßpunkte die statistischen Schwankungen besonders groß sind, vernünftig gemittelte Werte zu erhalten. Nach dieser Methode wurden die Summenprozentwerte korrigiert und in die Prozentwerte zurückberechnet. Diese Werte finden sich in den mit $\%_k$ überschriebenen Spalten der Tabellen 45 bis 49. Ferner lassen sich die $\%_k$-Werte, eventuell nach feinerer Unterteilung der Summenprozent-Geraden im Wahrscheinlichkeitsnetz, in ein log-normales Häufigkeitsnetz übertragen (man kann dazu die untere Hälfte des Wahrscheinlichkeitsnetzes verwenden). Man erhält eine symmetrische Kurve, eine Gauß-Kurve, deren An- und Auslauf zu einer Geradenverstreckt ist. Aus dieser Kurve läßt sich einerseits die genaue Lage des Verteilungsmaximums ermitteln, andererseits gibt sie für jeden beliebigen Radius die prozentuale Häufigkeit an. Diese Kurven finden sich auf lineare Skalen übertragen in den Abb. 11 - 15. In den Tabellen 45 bis 49 sind ferner zum Vergleich die $L_{(R)}$-Prozent-Werte der Desorptionsisothermen angegeben. Ihre Summenprozentwerte streuen, auf das Wahrscheinlichkeitsnetz übertragen, in einigen Fällen so stark, daß die Einzeichnung einer Ausgleichsgeraden problematisch wird. Es wurde daher generell auf eine Korrektur dieser Werte verzichtet.

Tabelle 45

Präparat I (110°)

R [Å]	$L_{(R1)}$%	$L_{(R2)}$%	$L_{(R3)}$%	$n_{(R)}$%	%$_k$
2,5	--	--	--	(0,07)	(0,25)
7,5	16,51	49,58	24,05	10,01	13,15
12,5	43,78	23,28	32,60	39,34	32,00
17,5	24,07	22,95	20,30	23,56	26,90
22,5	14,22	3,62	20,61	13,54	15,00
27,5	1,13	0,41	2,05	7,64	7,00
32,5	0,15	0,08	0,24	3,30	3,20
37,5	0,07	0,04	0,08	1,51	1,40
42,5	0,04	0,02	0,04	0,29	0,60
47,5	0,02	0,01	0,03	0,36	0,27
52,5				--	0,12
57,5				0,07	0,06
62,5				--	0,02

Tabelle 46

Präparat II (150°)

R [Å]	$L_{(R1)}$%	$L_{(R3)}$%	$n_{(R)}$%	%$_k$
2,5	--	--	(0,05)	(0,17)
7,5	27,08	8,29	16,48	15,73
12,5	29,27	29,63	42,83	38,90
17,5	25,37	27,31	22,91	27,50
22,5	16,44	29,98	11,13	11,50
27,5	1,47	3,99	4,58	4,08
32,5	0,26	0,54	1,53	1,45
37,5	0,08	0,19	0,38	0,44
42,5	0,03	0,04	--	0,15
47,5		0,03	0,05	0,05
52,5			0,05	

Tabelle 47

Präparat III (200°)

R [Å]	$L_{(R1)}$%	$L_{(R3)}$%	$n_{(R)}$%	%$_k$
2,5	--	--	--	--
7,5	--	--	4,55	4,50
12,5	29,57	17,77	25,04	24,10
17,5	35,61	32,95	30,58	30,80
22,5	27,85	36,41	19,73	21,20
27,5	5,71	10,17	10,77	10,80
32,5	1,02	2,24	5,92	5,09
37,5	0,15	0,36	2,12	2,03
42,5	0,06	0,06	1,06	0,88
47,5	0,03	0,04	0,15	0,35
52,5	0,01		0,08	0,14
57,5				0,06
62,5				0,03

Tabelle 48

Präparat IV (250°)

R [Å]	$L_{(R1)}$%	$L_{(R3)}$%	$n_{(R)}$%	%$_k$
2,5	--	--	--	--
7,5	--	--	0,08	0,08
12,5	--	--	0,38	0,38
17,5	0,88	--	0,45	0,45
22,5	--	--	1,36	1,30
27,5	2,95	--	2,34	2,45
32,5	5,43	1,20	3,78	3,78
37,5	6,15	3,23	4,53	5,10
42,5	6,87	5,32	5,66	5,95
47,5	7,42	6,57	6,72	6,55
52,5	8,11	7,74	6,72	6,90
57,5	8,52	8,18	6,95	6,95
62,5	8,47	8,39	6,65	6,80
67,5	8,41	8,56	6,65	6,45

Tabelle 49

Präparat V (300°)

$L_{(R1)}$%	$L_{(R3)}$%	$n_{(R)}$%	%$_k$
--	--	--	--
--	--	--	--
--	--	0,60	0,30
0,42	--	0,87	1,30
11,81	7,83	3,05	3,05
14,02	10,19	4,57	4,57
14,44	12,31	5,77	5,70
20,02	16,63	6,26	6,26
12,28	18,02	6,42	6,42
9,99	10,19	6,04	6,04
4,09	5,50	5,72	5,72
2,99	3,27	5,44	5,44
3,02	2,93	5,39	5,39
3,18	3,60	5,44	5,44

Fortsetzung der Tabellen:

	48				49			
$\bar{R}$ [Å]	$L_{(R1)}$%	$L_{(R3)}$%	$n_{(R)}$%	%$_k$	$L_{(R1)}$%	$L_{(R3)}$%	$n_{(R)}$%	%$_k$
72,5	8,14	8,46	5,97	6,05	3,13	3,54	5,66	5,66
77,5	8,11	9,08	5,51	5,55	1,60	2,87	5,66	5,66
82,5	9,49	11,14	5,14	5,05	0,83	1,64	5,44	5,44
87,5	8,05	11,42	4,53	4,55	0,42	1,02	4,68	4,68
92,5	1,88	7,26	3,93	4,00	0,21	0,59	4,08	4,08
97,5	0,41	2,89	3,47	3,50	0,19	0,24	3,32	3,32
102,5	0,14	0,38	2,95	3,00	0,09	0,15	2,72	2,72
107,5	0,58	0,28	2,72	2,58	0,26	0,10	2,29	2,29
112,5			2,42	2,21			1,96	1,96
117,5			2,19	1,85			1,47	1,47
122,5			1,74	1,55			1,42	1,30
127,5			1,36	1,30			1,20	1,05
132,5			1,28	1,07			0,71	0,90
137,5			0,91	0,88			0,65	0,73
142,5			0,76	0,75			0,49	0,63
147,5			0,45	0,61			0,49	0,53
152,5			0,38	0,50			0,33	0,43
157,5			0,30	0,41			0,27	0,37
162,5			0,38	0,33			0,27	0,32
167,5			0,23	0,26			0,27	0,27
172,5			0,15	0,22			0,11	0,23
177,5			0,30	0,17			0,22	0,20
182,5			0,08	0,13			0,11	0,17
187,5			0,08	0,10			0,16	0,15
192,5			0,08	0,08			0,11	0,13
197,5			0,15	0,06			0,11	0,11

Anmerkung: Die %$_k$-Werte der Tabellen 48 und 49 wurden durch graphische Mittelung der $n_{(R)}$%-Werte im Häufigkeitsnetz erhalten.

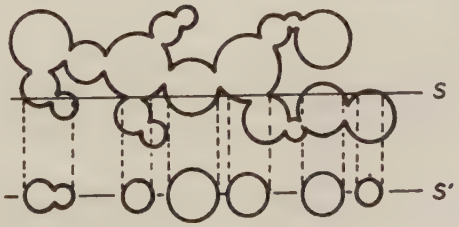
6. Modellvorstellung für die Porengestalt in den untersuchten Präparaten.

Vergleicht man die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Präparate I bis III miteinander (s.Anhang), so lassen sich nur angenähert kreisförmige Löcher erkennen, die größtenteils voneinander isoliert sind. Nur hin und wieder durchdringen sich zwei oder mehrere benachbarte Porenhohlräume. Die kreisförmige Gestalt bleibt dabei bis auf die Verbindungsstelle erhalten. Es ist merkwürdig, daß keine zylinderförmigen bzw. schlauchartigen Poren ihrer Länge nach geschnitten wurden. Analoge Verhältnisse finden wir bei den Aufnahmen der Präparate IV und V, wenn auch wegen der Breite der Verteilungsspektren eine Vielfalt an Porenformen vorliegt. Wegen der fortschreitenden Schrumpfung des Materials dürften sich die Volumina der Einzelhohlräume sowie der engen Verbindungsstellen vergrößert haben. Aus mehreren Einzelporen entstand möglicherweise nach diesem Mechanismus eine einzige. Oftmals sind die Umrisse dieser Einzelporen noch zu erkennen.

Aus diesen Beobachtungen läßt sich folgern, daß die Porenhohlräume in erster Näherung kugelige Gestalt haben und wahrscheinlich nur an engen Durchdringungsstellen mit den Nachbarporen verbunden sind.

In der Abb.9 wird ein zweidimensionales Porensystem schematisch wiedergegeben, wie es der hier vertretenen Vorstellung entspricht. Die Gerade S soll die Spaltebene durch das System darstellen. Die Kreise in der Ebene S' (=Aufsicht auf die Spaltebene S) geben dann die Porenränder in der Spaltebene wieder.

Abb.9



7. Mögliche Korrektur der Statistik.

Wenn das diskutierte Porenmodell den Tatsachen entspricht, so läßt sich bereits aus Abb. 9 qualitativ entnehmen, daß die Porenradien auf der Schnittfläche gewöhnlich kleiner sind als die tatsächlich vorhandenen. Ferner erkennt man, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Pore mit großem Radius von der Schnittfläche getroffen wird, größer ist als die für eine kleine. Es wird daher notwendig sein, unsere Statistik nach der Schnitt- und Trefferwahrscheinlichkeit zu korrigieren.

Mit Hilfe der Schnittwahrscheinlichkeit wird die Zahl aller Poren ermittelt, die von der Schnittebene getroffen wurden und aufgrund ihres tatsächlichen Porenradius in ein bestimmtes Radienintervall fallen. Anschließend kann anhand der Trefferwahrscheinlichkeit festgestellt werden, in welchen Häufigkeitsverhältnis die Poren der verschiedenen Radien in unserem Material vorhanden sind. Für diese Überlegungen wird der Idealfall angenommen, daß es sich bei den Poren um exakt kugelige Hohlräume handelt, die voneinander isoliert sind.

a. Berechnung der Schnittwahrscheinlichkeit.

Nimmt man an, man hätte n Kugeln vom Radius R, die von einer Ebene in einem willkürlichen Abstand vom Kugelmittelpunkt geschnitten werden, so würde das dem Fall äquivalent sein, daß man durch eine Kugel vom Radius R n Schnittebenen legt. Jeder Radius der entstehenden Schnittflächen ist hierbei gleich wahrscheinlich; wir können daher äquidistante Schnittebenen S annehmen.

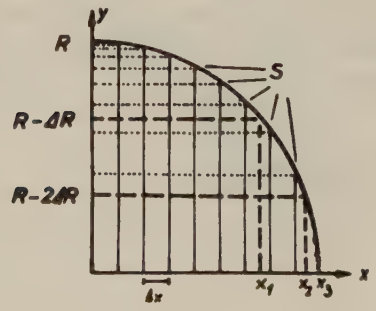


Abb. 10

$A = x_1$
$B = x_2 - x_1$
$C = x_3 - x_2$

Legt man den Kugelmittelpunkt in den Ursprung eines räumlichen, rechtwinkligen Koordinatensystems und nimmt die Schnittebenen parallel zur y-z-Ebene an, so läßt sich die in Abb. 10 dargestellte Projektion der Kugel in die x-y-Ebene erhalten.

Projiziert man die Radien der Schnittflächen, die den gleichen Abstand Δx voneinander haben sollen, auf die y-Achse, so erhält man eine Dichtefunktion der Radien, die mit $y \rightarrow R$ einem Maximum zuläuft. Da bei der Aufstellung der Statistik die Porenradien eines bestimmten Bereichs ΔR einem mittleren Radius $\bar{R}$ zugeordnet werden, interessiert die Anzahl der Radien, die in die Bereiche y=R bis y=R-ΔR (1. Intervall) und y=R-ΔR bis y=R-2ΔR (2. Intervall) usw. fallen.

Ist n eine sehr große, endliche Zahl und damit Δx sehr klein, so verhalten sich die Anzahl der Radien, die in das erste, zweite, dritte usw. Intervall fallen, wie die Strecken x_1=A zu x_2-x_1 = B zu x_3-x_2 = C. Hätten wir also n_o Poren vom Radius R, so würde man bei einer statistischen Auswertung der Schnittflächen ein Porenmaximum an der Stelle des wahren Porenradius mit einem Abfall gegen kleinere Radien hin finden, wobei für die Häufigkeit der Poren in den einzelnen Intervallen obiges Verhältnis gälte. Ist nur die Zahl der Poren des ersten Intervalles $n_{(R1)}$ bekannt und gibt es Z = R/ΔR Intervalle, so lassen sich, falls nur Poren vom gleichen Radius vorhanden sind, n_o (= Summe aller Poren) und $n_{(Rx)}$ (= Zahl der Poren im x-ten Intervall; x=1 bis Z) aller kleineren Intervalle mit Hilfe obiger Beziehung und der Kreisgleichung berechnen.

(XXII) $n_o = n_{(R1)} \; f_o$; $f_o = R/A$; wobei $A = \sqrt{R^2-(R-\Delta R)^2}$

(XXIII) $n_x = n_{(R1)} \; f_x$; wobei

$$f_x = \frac{\sqrt{R^2-(R-x\cdot\Delta R)^2} - \sqrt{R^2-(R-x\cdot\Delta R+\Delta R)^2}}{\sqrt{R^2-(R-\Delta R)^2}}$$

Da im Realfall Poren verschiedener Radien vorhanden sind, die alle willkürlich angeschnitten werden, muß ein bestimmter

mittlerer Porenradius R_{max} als größtmöglicher festgestellt werden. Wurden $n_{(R_{max})}$ Poren in diesem Intervall ermittelt, so läßt sich nach Gleichung (XXII) die Gesamtzahl der Poren n_o, die nach der Schnittwahrscheinlichkeit in dieses Intervall fallen, bestimmen. Die Zahl der Poren, die von den nächstkleineren Intervallen abgezogen werden müssen, lassen sich aus Gleichung (XXIII) berechnen. Die Gesamtzanl n_o der Poren aller folgenden Intervalle kann analog bestimmt werden.

b. Berechnung der Trefferwahrscheinlichkeit.

Mit Trefferwahrscheinlichkeit ist eine Verhältniszahl definiert, die angibt, um wieviel wahrscheinlicher eine Pore von großem Radius von einer Schnittebene getroffen wird als eine eines kleineren Radius. Sie ist, wie sich leicht an einem Beispiel zeigen läßt, proportional dem Radius bzw. dem Durchmesser der Pore.

Wir denken uns zwei Kugeln so ineinandergestellt, daß ihre Mittelpunkte mit dem Ursprung eines räumlichen, rechtwinkligen Koordinatensystems zusammenfällt. Die Radien sollen sich wie 1:2 verhalten. Wird nun die große Kugel n-mal parallel zu einer der drei Raumebenen geschnitten, so wird die kleinere Kugel dabei n/2-mal getroffen werden, falls n groß genug ist.

Sind n_{o1} Poren des Radius R_1 und n_{o2} Poren des Radius R_2 usw. von einer Schnittebene getroffen worden (wobei n_{o1} und n_{o2} ... die nach der Schnittwahrscheinlichkeit korrigierten Werte der Statistik darstellen) , so ist die Zahl der in dem betr. Material tatsächlich vorhandenen Poren dieser Radien (n_{W1}, n_{W2} usw.) umgekehrt proportional ihrer Trefferwahrscheinlichkeit bzw. ihrer Radien.

$$(XXIV) \quad n_{W1} : n_{W2} = n_{o1} \frac{1}{R_1} : n_{o2} \frac{1}{R_2}$$

Für die Zahl der tatsächlich vorhandenen Poren des Radius R_x gilt demnach:

(XXV) $n_{Wx} = k \cdot n_{ox}/R_x$

Die Proportionalitätskonstante k läßt sich so bestimmen, daß die Summe aller n_W-Werte gleich der Summe der n_R-Werte der Statistik wird.

Zweckmäßigerweise legt man den $1/R_x$-Wert für das kleinste Porenintervall (2,5 Å) mit 1 fest und setzt die Werte aller größeren Intervalle in das Verhältnis zu diesem.

c. Ergebnisse.

In den Tabellen 50 bis 54 sind die n_W - Werte , wie sie sich aus den statistischen Daten errechnen lassen, in % wiedergegeben und nach bereits beschriebenem Verfahren in die $\%_k$-Werte übergeführt.

Im Anschluß an die Tabellen finden sich die Abb. 11 bis 15. Sie geben die Porenhäufigkeitsverteilung in % wieder, wie sie sich aus den Werten der Kapillardesorption ($L_{(R1)}$ und $L_{(R3)}$), der Statistik (n_R) und der korrigierten Statistik (n_W) ergeben.

Tab.50 Präp.I (110°)

R [Å]	$n_{(W)}$ %	$n_{(W)}$ $\%_k$
2,5	--	(0,08)
7,5	5,42	10,52
12,5	39,11	33,90
17,5	30,09	30,00
22,5	14,89	15,20
27,5	6,17	6,40
32,5	2,58	2,50
37,5	1,04	0,87
42,5	0,41	0,33
47,5	0,19	0,12
52,5	0,07	0,05
57,5	0,03	--
62,5	0,02	--

Tab.51 Präp.II (150°)

$n_{(W)}$ %	$n_{(W)}$ $\%_k$
--	(0,05)
6,94	12,25
46,97	41,60
30,07	30,10
10,99	11,40
3,48	3,40
1,11	0,88
0,32	0,24
0,10	0,06
0,03	--

Tab.52 Präp.III (200°)

$n_{(W)}$ %	$n_{(W)}$ $\%_k$
--	--
--	(3,10)
23,82	22,60
33,45	33,00
22,82	22,70
10,51	11,20
4,62	4,60
1,65	1,77
0,73	0,64
0,25	0,25
0,09	0,09
0,03	0,02
0,02	--

Tab.53 Präp.IV (250°)

R [Å]	$n_{(W)}$ %	$n_{(W)}$ $\%_k$
2,5	--	--
7,5	--	--
12,5	--	--
17,5	--	(0,08)
22,5	--	(0,27)
27,5	--	(1,00)
32,5	0,61	2,20
37,5	3,96	3,96
42,5	5,65	5,65
47,5	6,98	6,98
52,5	7,85	7,85

Tab.54 Präp.V (300°)

$n_{(W)}$ %	$n_{(W)}$ $\%_k$
--	--
--	--
--	--
--	(0,08)
--	(0,81)
4,23	4,23
7,05	7,05
8,04	8,04
8,51	8,51
7,11	7,11
6,03	6,03

Fortsetzung der Tabellen

	53		54	
R [Å]	%	$\%_k$	%	$\%_k$
57,5	8,08	8,08	5,02	5,02
62,5	7,99	7,99	4,58	4,58
67,5	7,52	7,52	4,40	4,40
72,5	6,96	6,96	5,17	5,00
77,5	6,39	6,39	5,68	5,70
82,5	5,79	5,79	6,07	6,07
87,5	5,17	5,17	5,14	5,40
92,5	4,54	4,54	4,52	4,30
97,5	3,92	3,92	3,55	3,45
102,5	3,24	3,24	2,74	2,80
107,5	2,79	2,79	2,28	2,28
112,5	2,36	2,36	2,04	1,90
117,5	1,92	1,92	1,32	1,45
122,5	1,58	1,58	1,30	1,24
127,5	1,27	1,27	0,93	0,93
132,5	1,03	1,03	0,82	0,80
137,5	0,84	0,84	0,57	0,60
142,5	0,74	0,74	0,51	0,52
147,5	0,61	0,61	0,44	0,43
152,5	0,50	0,48	0,40	0,36
157,5	0,39	0,39	0,30	0,30
162,5	0,31	0,31	0,24	0,25
167,5	0,24	0,24	0,18	0,20
172,5	0,24	0,20	0,18	0,17
177,5	0,12	0,15	0,17	0,14
182,5	0,13	0,13	0,14	0,12
187,5	0,11	0,11	0,12	0,09
192,5	0,09	0,09	0,14	0,08
197,5	0,09	0,07	0,17	0,07

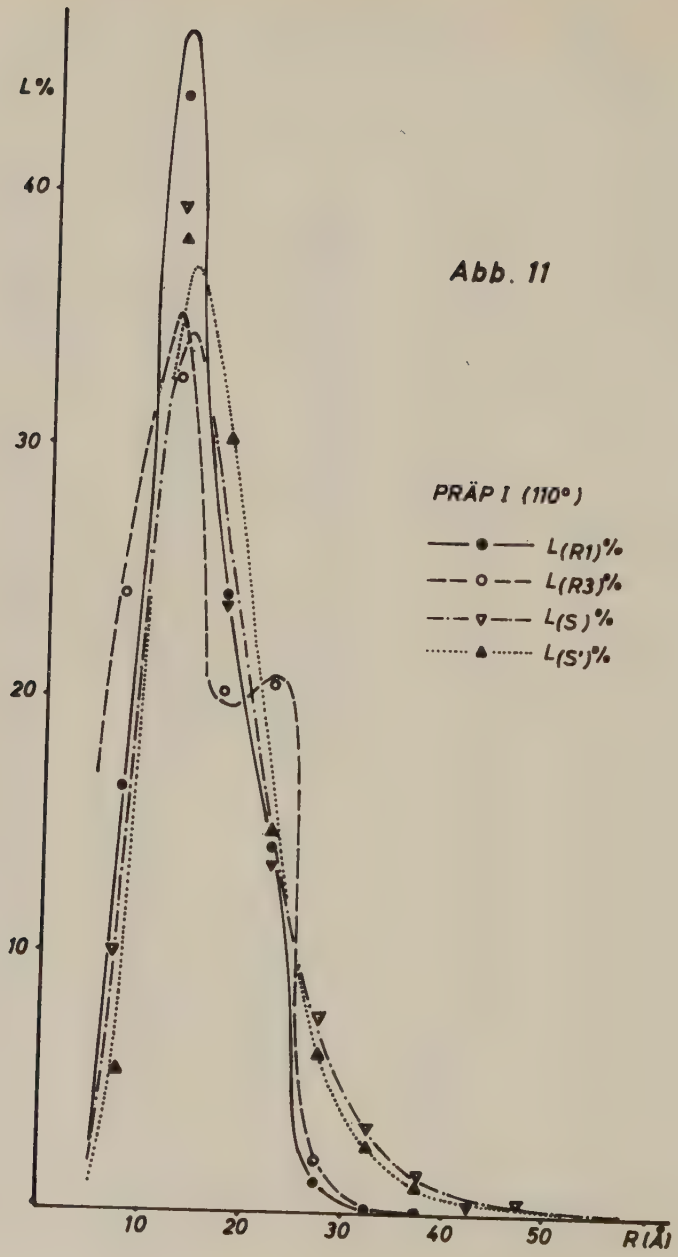


Abb. 11

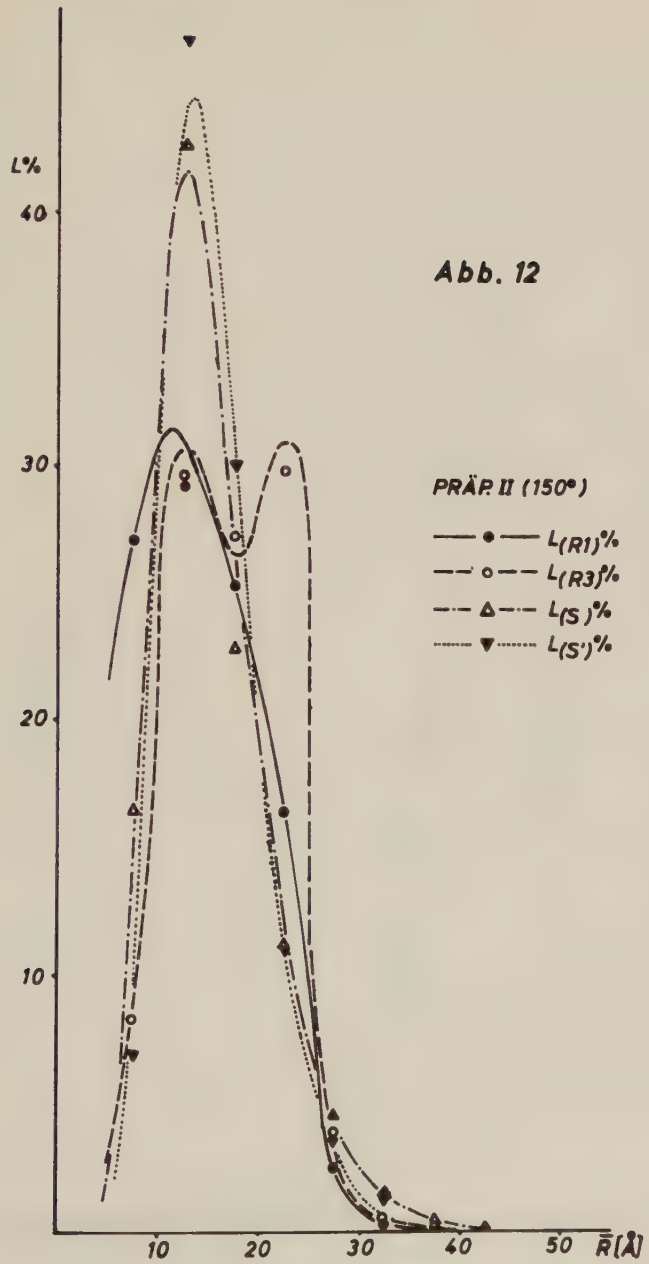


Abb. 12

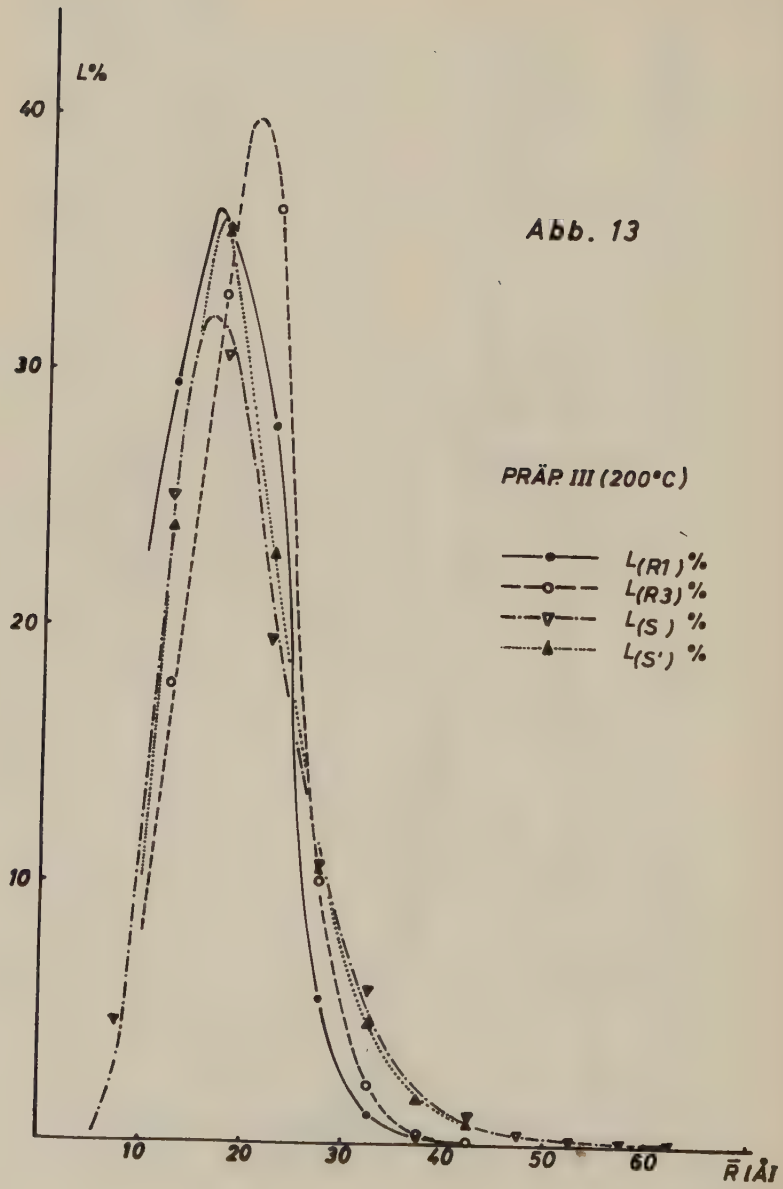


Abb. 13

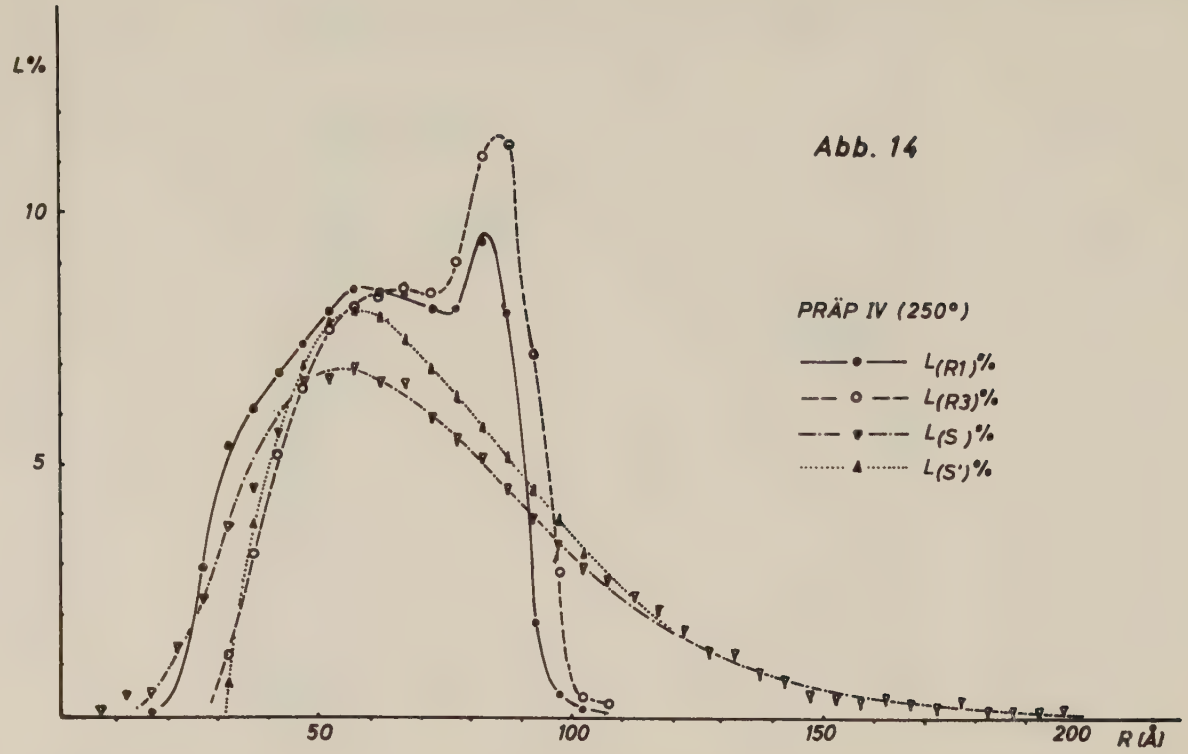


Abb. 14

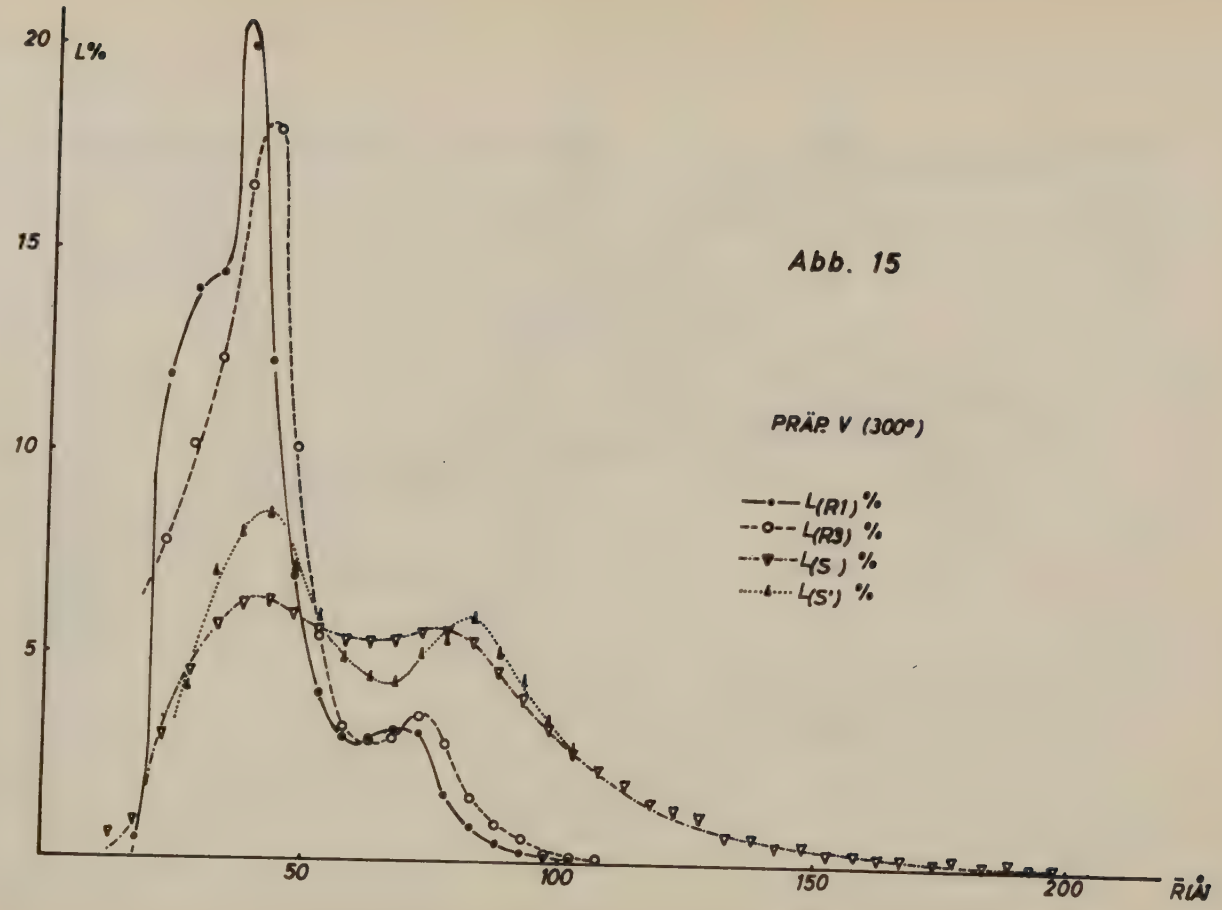


Abb. 15

d. Diskussion der Ergebnisse.

Wie aus den Abb. 11 bis 15 ersichtlich ist, ergeben sowohl die Werte der Statistik, wie auch der korrigierten Statistik log-normale Verteilungsfunktionen. Damit ist bewiesen, daß zur Auswertung der Stickstoff-Isothermen die Desorptionsisothermen herangezogen werden müssen. Diese liefern Verteilungsfunktionen, die den aus der Statistik erhaltenen nahekommen.

Die Korrektur der Statistik nach der Schnitt- und Trefferwahrscheinlichkeit bewirkt insgesamt eine Verringerung der Verteilungsbreite und eine Erhöhung der Verteilungsmaxima, die meist an der Stelle der nichtkorrigierten Statistiken liegen. Diese Korrektur bringt im allgemeinen einen verbesserten Angleich an die prozentualen Porenhäufigkeiten aus der Kapillardesorption. Die Übereinstimmung dieser Verteilungsfunktion ist besonders bei den Präparaten I bis III sehr gut. Die Häufigkeitsmaxima der $L_{(R)}\%$-Werte werden oftmals von der Statistik bezüglich ihrer Lage sehr genau wiedergegeben.

Ganz allgemein liefern die Statistiken, auch in ihrer korrigierten Form, breitere Verteilungsspektren als die Verteilungsfunktionen der Desorptionsisothermen. Der Unterschied ist jedoch bei den Präparaten I bis III nicht sehr groß. Er kann auf das Vorhandensein von Inkbottleporen zurückgeführt werden, die sich, wie bereits erwähnt, bei kleineren Porenradien entleeren und das Entstehen der irrealen Maxima bei den Präparaten I, II und IV erklären können. Das zweite Häufigkeitsmaximum des Präparates V wird von der Statistik bestätigt, wenn auch selbst die korrigierte Form der Statistik nur qualitativ mit den Ergebnissen aus der Kapillardesorption übereinstimmt.

8. Prüfung des Aussagewertes der Statistiken und ihrer Korrekturen.

Die Statistiken stimmen, wie gezeigt wurde, besonders bei den Präparaten I bis III ihrer Form nach mit den Verteilungsfunktionen, die aus den entspr. Desorptionsisothermen hergeleitet wurden, gut überein.

Um sicher zu gehen, daß die statistischen Daten,besonders die Anzahl der Poren pro ausgezählter Fläche, nicht zufälliger Natur sind, sollen die Porenlängen pro Gramm Substanz und aus ihnen die Oberflächen und das Porenvolumen ermittelt und mit den bereits bekannten Daten verglichen werden. Als weiteres Kriterium für die Richtigkeit der Statistiken mag der Vergleich der mittleren Porenradien der Verteilungsfunktionen dienen.

a. Berechnung der Porenlängen, Oberflächen und Porenvolumina aus den Daten der Statistik.

Unter Porenlänge soll die Länge der Poren verstanden werden, die entstünde, wenn man alle Poren (welche in einem Gramm des untersuchten Materials vorhanden sind) eines bestimmten mittleren Radius hintereinander aufreihen würde. In Analogie zur Auswertung der Desorptionsisothermen werden die Porenlängen pro Radienintervall $\Delta R = 5$ Å ermittelt.

Das Kornvolumen pro Gramm h^3 (h ist hier die Länge eines Gramm-Würfels der betr. Substanz) läßt sich aus den betr. Scheindichten S (Tabelle 43) berechnen.

Ist n die Summe aller Poren in der ausgezählten Fläche x^2, so würden, falls die Porendichte überall gleich wäre, in der Fläche h^2 n' Poren vorhanden sein.

$$(XXVI) \quad n' = n\, h^2/x^2$$

Nimmt man an, daß die Porenverteilung auch senkrecht zu den drei Raumachsen des Gramm-Würfels gleich sei, so hätte man

3n' Poren, die jeweils die Länge h haben. Man erhält somit die Länge aller Poren $\Sigma L_{(S)}$ in dem betr. Material zu:

$$(XXVII) \quad \Sigma L_{(S)} = n' \cdot 3h = 3n \cdot h^3/x^2$$

Zieht man jedoch in Betracht, daß sich jede der n' Poren der Fläche h^2 (die z.B.parallel der x-Achse durch den Gramm-Würfel verlaufen mögen) in einem Punkt mit der betr. Pore aus der y-und der z-Richtung schneidet (mit anderen Worten bei n' Poren wurden in Gleichung (XXVII) n' Schnittpunkte dreimal statt einmal gezählt), so würde die exaktere Gleichung lauten, wenn man einen mittleren Porenradius der betr. Verteilungsfunktion $\bar{r}$ annimmt.

$$(XXVIII) \quad \Sigma L_{(S)} = 3n\, h\, h^2/x^2 - 2\bar{r}\, 2n\, h^2/x^2$$
$$= nh^2/x^2\,(3h-4\bar{r})$$

Da $\bar{r}$ in der Größenordnung von Å und h von cm ist, darf man ohne Fehler Gleichung (XXVII) zur weiteren Berechnung heranziehen.

Die Länge $L_{(S)}$ der Poren eines bestimmten mittleren Radius pro Radienintervall ΔR ergibt sich aus Gleichung (XXIX) zu

$$(XXIX) \quad L_{(S)} = 3\,\frac{h^3}{x^2}\,\frac{n_{(R)}}{\Delta R}$$

Drückt man $n_{(R)}$ durch die $\%_k$-Werte der Statistik bzw. der korrigierten Statistik aus, so erhält man:

$$(XXX) \quad L_{(S)} = 3\,\frac{h^3}{x^2}\,\frac{n}{100\,\Delta R}\,\%_k$$
$$= f \cdot \%_k$$

Die Konstante f wurde für unsere Präparate aus den jeweiligen Werten von h^3, x^2 und n berechnet zu

	$f \cdot 10^{16}$ Å
Präp. I (110°)	63,25
Präp. II (150°)	81,81
Präp. III (200°)	59,52
Präp. IV (250°)	2,729
Präp. V (300°)	3,645

Anmerkung: Die Summation der $\%_k$-Werte der Präparate IV und V ergeben wegen der Mittelung der Werte im Häufigkeitsnetz etwas von 100,00% abweichende Werte. Diese kleine Differenz wurde den f-Werten entsprechend in Rechnung gestellt.

b. Ergebnisse.

Die Werte mit den Indices S beziehen sich auf die $n_{(R)}\%_k$ --Werte der Statistik und jene mit den Indices S' auf die $n_{(W)}\%_k$-Werte der nach der Schnitt- und Trefferwahrscheinlichkeit korrigierten Statistik. Die $\Delta O_{(S)}$- und $\Delta V_{(S)}$-Werte stellen die Oberflächen- bzw. Volumenwerte der Poren des betr. Radienintervalls dar. Durch Summation erhält man die Gesamtoberfläche $O_{(S)}$ bzw. das Gesamtporenvolumen $V_{(S)}$ der Verteilungsfunktion.

Tabelle 55

Präparat I (110°)

R	$L_{(S)}$	$\Delta O_{(S)}$	$\Delta V_{(S)}$	$L_{(S')}$	$\Delta O_{(S')}$	$\Delta V_{(S')}$
[Å]	[10^{16} Å]	[m^2/g]	[mm^3/g]	[10^{16} Å]	[m^2/g]	[mm^3/g]
2,5	15,8	0,12	0,02	5,1	0,04	0,01
7,5	831,7	19,60	7,35	665,4	15,68	5,58
12,5	2024,0	79,49	49,68	2144,2	84,20	52,63
17,5	1701,4	93,55	81,85	1897,5	104,33	91,29
22,5	948,8	67,08	75,47	961,4	97,96	76,46
27,5	442,8	38,26	52,61	404,8	34,97	48,08
32,5	202,4	20,67	33,59	158,1	16,14	26,23
37,5	88,6	10,44	19,57	55,0	6,48	12,15
42,5	38,0	5,07	10,77	20,9	2,79	5,93
47,5	17,1	2,55	6,06	7,6	1,13	2,69
52,5	7,6	1,25	3,28	3,2	0,53	1,39
57,5	3,6	0,65	1,87			
62,5	1,3	0,26	0,81			
		$O_{(S)}$:339,0	$V_{(S)}$:341,9		$O_{(S')}$:334,3	$V_{(S')}$:322,7

Tabelle 56

Präparat II (150°)

$\bar{R}$ [Å]	$L_{(S)}$ [10^{16} Å]	$\Delta O_{(S)}$ [m^2/g]	$\Delta V_{(S)}$ [mm^3/g]	$L_{(S')}$ [10^{16} Å]	$\Delta O_{(S')}$ [m^2/g]	$\Delta V_{(S')}$ [mm^3/g]
2,5	13,9	0,11	0,01	4,1	0,03	0,00
7,5	1286,9	30,32	11,37	1002,2	23,61	8,85
12,5	3182,4	124,99	78,12	3403,3	133,66	83,54
17,5	2249,8	123,70	108,23	2462,5	135,40	118,47
22,5	940,8	66,51	74,82	932,6	65,93	74,17
27,5	333,8	28,84	39,65	278,1	24,03	33,04
32,5	118,6	12,11	19,68	72,0	7,35	11,94
37,5	36,0	4,24	7,95	19,6	2,31	4,33
42,5	12,3	1,64	3,49	4,9	0,65	1,39
47,5	4,1	0,61	1,45			
		$\overline{O}_{(S)}$: 393,1	$\overline{V}_{(S)}$: 344,8		$\overline{O}_{(S')}$: 393,0	$\overline{V}_{(S')}$: 335,7

Tabelle 57

Präparat III (200°)

R [Å]	$L_{(S)}$ [10^{16} Å]	$\Delta O_{(S)}$ [m^2/g]	$\Delta V_{(S)}$ [mm^3/g]	$L_{(S')}$ [10^{16} Å]	$\Delta O_{(S')}$ [m^2/g]	$\Delta V_{(S')}$ [mm^3/g]
2,5	--	--	--	--	--	--
7,5	267,8	6,31	2,37	184,5	4,34	1,63
12,5	1434,5	56,33	35,20	1345,1	52,83	33,02
17,5	1833,2	100,80	88,20	1964,2	108,00	94,50
22,5	1261,8	89,20	100,35	1351,1	95,51	107,45
27,5	642,8	55,54	76,37	666,6	57,60	79,20
32,5	303,0	30,93	50,26	237,8	24,28	39,46
37,5	120,8	14,23	26,68	105,4	12,41	23,28
42,5	52,4	6,99	14,85	38,0	5,07	10,78
47,5	20,8	3,11	7,38	14,9	2,22	5,28
52,5	8,3	1,37	3,61	5,4	0,88	2,31
57,5	3,6	0,64	1,85	1,2	0,21	0,62
62,5	1,8	0,35	1,09			
		$O_{(S)}$: 365,8	$V_{(S)}$:408,2		$O_{(S')}$: 363,4	$V_{(S')}$:397,5

Tabelle 58

Präparat IV (250°)

R [Å]	$L_{(S)}$ [10^{16} Å]	$\Delta O_{(S)}$ [m^2/g]	$\Delta V_{(S)}$ [mm^3/g]	$L_{(S')}$ [10^{16} Å]	$\Delta O_{(S')}$ [m^2/g]	$\Delta V_{(S')}$ [mm^3/g]
2,5	--	--	--	--	--	--
7,5	0,22	0,01	--	--	--	--
12,5	1,04	0,04	0,03	--	--	--
17,5	1,23	0,07	0,06	0,21	0,01	0,01
22,5	3,54	0,25	0,28	0,71	0,05	0,05
27,5	6,68	0,58	0,79	2,65	0,23	0,31
32,5	10,31	1,05	1,71	5,83	0,59	0,96
37,5	13,92	1,64	3,07	10,50	1,23	2,32
42,5	16,24	2,17	4,61	14,98	2,00	4,25

Fortsetzung der Tabelle 58

R [Å]	$L_{(S)}$ [10^{16} Å]	$\Delta O_{(S)}$ [m^2/g]	$\Delta V_{(S)}$ [mm^3/g]	$L_{(S')}$ [10^{16} Å]	$\Delta O_{(S')}$ [m^2/g]	$\Delta V_{(S')}$ [mm^3/g]
47,5	17,87	2,66	6,33	18,51	2,76	6,56
52,5	18,83	3,10	8,15	20,82	3,43	9,01
57,5	18,97	3,42	9,85	21,43	3,87	11,13
62,5	18,55	3,64	11,38	21,19	4,16	13,00
67,5	17,60	3,73	12,60	19,94	4,23	14,27
72,5	16,51	3,76	16,63	18,46	4,20	15,24
77,5	15,14	3,68	14,28	16,94	4,12	15,98
82,5	13,78	3,57	14,73	15,35	3,98	16,51
87,5	12,42	3,41	14,94	13,71	3,78	16,49
92,5	10,92	3,17	14,68	12,04	3,50	16,18
97,5	9,55	3,92	14,26	10,40	3,18	15,53
102,5	8,19	2,64	13,62	8,59	2,76	14,18
107,5	7,04	2,38	12,78	7,40	2,50	13,43
112,5	6,03	2,13	11,98	6,25	2,21	12,43
117,5	5,03	1,85	10,87	5,09	1,88	11,04
122,5	4,23	1,63	9,98	4,19	1,61	9,86
127,5	3,54	1,42	9,05	3,36	1,34	8,54
132,5	2,92	1,21	8,02	2,73	1,13	7,48
137,5	2,40	1,03	7,08	2,22	0,96	6,60
142,5	2,04	0,91	6,48	1,96	0,87	6,20
147,5	1,66	0,77	5,68	1,61	0,74	5,45
152,5	1,36	0,65	4,95	1,27	0,61	4,65
157,5	1,12	0,55	4,33	1,03	0,51	4,01
162,5	0,90	0,46	3,74	0,82	0,41	3,33
167,5	0,71	0,37	3,10	0,63	0,33	2,76
172,5	0,60	0,32	2,76	0,53	0,29	2,50
177,5	0,46	0,25	2,22	0,39	0,21	1,86
182,5	0,35	0,20	1,83	0,34	0,19	1,73
187,5	0,27	0,16	1,50	0,29	0,17	1,59
192,5	0,22	0,13	1,25	0,24	0,14	1,35
197,5	0,16	0,10	0,99	0,18	0,11	1,08
		$O_{(S)}$: 62,03	$V_{(S)}$:267,5		$O_{(S')}$:64,00	$V_{(S')}$:277,4

Tabelle 59

Präparat V (300°)

$\bar{R}$ [Å]	$L_{(S)}$ [10^{16} Å]	$\Delta O_{(S)}$ [m^2/g]	$\Delta V_{(S)}$ [mm^3/g]	$L_{(S')}$ [10^{16} Å]	$\Delta O_{(S')}$ [m^2/g]	$\Delta V_{(S')}$ [mm^3/g]
2,5	--	--	--	--	--	--
7,5	--	--	--	--	--	--
12,5	1,09	0,04	0,03	--	--	--
17,5	4,71	0,26	0,23	0,29	0,02	0,01
22,5	11,06	0,78	0,88	2,93	0,21	0,23
27,5	16,57	1,43	1,96	15,34	1,32	1,82
32,5	20,67	2,11	3,43	25,32	2,58	4,20
37,5	22,70	2,67	5,01	29,15	3,43	6,44
42,5	23,28	3,11	6,60	30,85	4,12	8,75
47,5	21,90	3,27	7,76	25,78	3,85	9,14
52,5	20,74	3,42	8,98	21,86	3,60	9,46
57,5	19,73	3,56	10,24	18,20	3,29	9,45
62,5	19,54	3,83	11,99	16,60	3,26	10,19
67,5	19,73	4,18	14,12	15,92	3,37	11,39
72,5	20,53	4,65	16,95	18,13	4,13	14,97
77,5	20,53	5,00	19,37	20,67	5,03	19,49
82,5	19,73	5,11	21,08	22,01	5,70	23,53
87,5	16,97	4,66	20,41	19,58	5,38	23,55
92,5	14,79	4,30	19,88	15,59	4,53	20,95
97,5	12,04	3,69	17,98	12,51	3,82	18,68
102,5	9,86	3,17	16,28	10,15	3,27	16,75
107,5	8,30	2,80	15,07	8,26	2,79	15,00
112,5	7,11	2,51	14,12	6,89	2,43	13,67
117,5	5,33	1,96	11,52	5,26	1,94	11,40
122,5	4,71	1,81	11,09	4,49	1,73	10,60
127,5	3,81	1,52	9,69	3,37	1,35	8,60
132,5	3,26	1,36	9,01	2,90	1,21	8,02
137,5	2,65	1,14	7,84	2,17	0,93	6,39
142,5	2,28	1,02	7,27	1,88	0,84	5,98
147,5	1,92	0,89	6,56	1,56	0,72	5,31
152,5	1,56	0,75	5,72	1,30	0,62	4,73

Fortsetzung der Tabelle 59

R [Å]	$L_{(S)}$ [10^{16} Å]	$\Delta O_{(S)}$ [m^2/g]	$\Delta V_{(S)}$ [mm^3/g]	$L_{(S')}$ [10^{16} Å]	$\Delta O_{(S')}$ [m^2/g]	$\Delta V_{(S')}$ [mm^3/g]
157,5	1,34	0,66	5,20	1,09	0,54	4,25
162,5	1,16	0,59	4,79	0,91	0,46	3,74
167,5	0,98	0,51	4,27	0,72	0,38	3,18
172,5	0,83	0,45	3,88	0,61	0,33	2,84
177,5	0,72	0,40	3,55	0,51	0,28	2,48
182,5	0,62	0,36	3,28	0,43	0,24	2,19
187,5	0,54	0,32	3,00	0,33	0,19	1,78
192,5	0,47	0,28	2,69	0,29	0,17	1,63
197,5	0,40	0,25	2,47	0,25	0,15	1,48
		$\overline{O}_{(S)}$: 78,84	$\overline{V}_{(S)}$: 334,2		$\overline{O}_{(S')}$: 77,99	$\overline{V}_{(S')}$: 322,0

c. Berechnung der mittleren Porenradien für die Verteilungsfunktionen der Statistik und der Kapillardesorption.

Der mittlere Porenradius einer Verteilungsfunktion $\bar{r}$ (11) ist definiert als der Quotient aus dem doppelten Gesamtporenvolumen und der Gesamtoberfläche.

$$(XXXI) \qquad \bar{r} = 2V_g/O_g$$

Als Bezugswerte (mit den Indices o) dienen hier die Quotienten aus den Gesamtporenvolumina V_{go} und den betr. B.E.T.-Oberflächen. Sie sollen mit den $\bar{r}$-Werten der einzelnen Verteilungsfunktionen verglichen werden um Aussagen über deren Gültigkeit zu erhalten.

d. Ergebnisse.

In der Tabelle 60 sind noch einmal die Oberflächen- und Gesamtporenvolumenwerte angegeben, aus denen sich die mittleren Porenradien ableiten. Die Indices 1, 2 und 3 geben an, ob der Berechnung die V_{g1}-, V_{g2}- oder V_{g3}-Werte, dividiert durch die entspr. Oberflächenwerte O_{g1}, O_{g2}, O_{g3}, zugrundegelegt sind. Analoges gilt für die Indices S und S'. Die mit + oder - gekennzeichneten %-Zahlen geben die Abweichungen der betr. Werte von ihren Bezugsgrößen (= 100%) wieder.

Tabelle 60

	Präp.I (110°)	Präp.II (150°)	Präp.III (200°)	Präp.IV (250°)	Präp.V (300°)
		Oberflächen $[m^2/g]$			
B.E.T.	293,9	274,7	233,2	48,7	63,6
O_{g1}(Des.)	483 +64%	502 +82%	310 +32%	70,0 +43%	101,3 +59%
O_{g2}(Des.)	513 +74%				
O_{g3}(Des.)	436 +48%	394 +43%	337 +44%	63,0 +29%	90,1 +42%
$O_{(S)}$	339 +15%	393 +43%	366 +57%	62,0 +27%	78,8 +24%
$O_{(S')}$	334 +14%	393 +43%	363 +56%	64,0 +32%	78,0 +23%
		Gesamtporenvolumina $[mm^3/g]$			
V_{go}	254	263	256	210	197
V_{g1}(Des.)	392 +54%	419 +60%	381 +49%	236 +12%	234 +18%
V_{g2}(Des.)	351 +38%				
V_{g3}(Des.)	371 +54%	372 +41%	356 +39%	331 +10%	226 +14%
$V_{(S)}$	342 +35%	345 +31%	408 +60%	267 +27%	334 +69%
$V_{(S')}$	323 +27%	336 +28%	398 +55%	277 +32%	322 +63%
		Mittlerer Porenradius [Å]			
$\bar{r}_o$	17,3	19,2	22,0	86,2	61,9
$\bar{r}_1$	16,2 -6,3%	16,7 -13,0%	24,6 +11,8%	67,4 -21,8%	46,2 -25,4%
$\bar{r}_2$	13,7 -20,8%				
$\bar{r}_3$	17,0 -1,7%	18,9 -1,6%	21,1 -4,1%	73,3 -15,0%	50,2 -18,9%
$\bar{r}_{(S)}$	20,2 +16,8%	17,6 -8,3%	22,3 -1,4%	86,1 -0,1%	84,7 +36,8%
$\bar{r}_{(S')}$	19,3 +11,6%	17,1 -10,9%	21,9 -0,5%	86,6 +0,5%	82,5 +33,3%

e. Diskussion der Ergebnisse.

Die $O_{(S)}$- und $O_{(S')}$-Werte sind beinahe identisch und durchweg größer als die entspr. B.E.T.-Oberflächen. Die Übereinstimmung der B.E.T.-Oberflächen mit diesen Werten ist jedoch meist besser als mit den O_g-Werten der Kapillardesorption.

Da die $V_{(S)}$- und $V_{(S')}$-Werte auch zu hoch gefunden werden und zwar meist um den selben %-Betrag wie die $O_{(S)}$-Werte (Ausnahme: Präp.V), darf geschlossen werden, daß die Formen der prozentualen Häufigkeitskurven den tatsächlichen Verhältnissen gerecht werden.

Die Ursache für diese Abweichungen liegt also darin begründet, daß alle $L_{(S)}$- und $L_{(S')}$-Werte einer gegebenen Statistik um einen bestimmten %-Betrag zu hoch gefunden werden. Da der Fehler von h^3 mit $\pm$ 5% abgeschätzt wird (s.a.Tab.43), scheint er darauf zu beruhen, daß Stellen zu hoher Porendichten ausgewertet wurden, ev. deshalb, weil sich Bruchflächen eher dort bilden, wo das Material am porösesten ist.

Ein wesentlich besseres Kriterium als der Vergleich der Oberflächen oder der Porenvolumina stellt der Vergleich der mittleren Porenradien der Verteilungsfunktionen $\bar{r}$ für die Brauchbarkeit dieser Funktionen dar. Bei der Berechnung von $\bar{r}$ kompensieren sich die zu hoch gefundenen Oberflächen und Volumenwerte. Die $\bar{r}_{(S')}$-Werte stimmen mit den $\bar{r}_o$-Werten, die aus den B.E.T.-Oberflächen und den betr. Sättigungsvolumina der Stickstoffisothermen ermittelt wurden, maximal um $\pm$ 11% überein, wenn man den Wert des Präparates V außer acht läßt. Die Übereinstimmung kann man als sehr gut bezeichnen, wenn man bedenkt, daß V_{go} mit etwa $\pm$ 5% und die B.E.T.-Oberflächen mit etwa $\pm$ 10% absolutem Fehler behaftet sein können, während man bei der Statistik einen schwer abschätzbaren individuellen Fehler mit in Rechnung stellen muß.

Aus diesen Ergebnissen und der Tatsache, daß die $\bar{r}_{(S')}$-Werte den Bezugsgrößen meist näher kommen als die $\bar{r}_{(S)}$-Werte, läßt sich der Schluß ziehen, daß die statistisch ermittelten Verteilungen den tatsächlich vorhandenen entsprechen und die Modellvorstellung für das Porensystem der hier vermessenen

Präparate richtig war.

Aus der Tatsache, daß sich die Fehler der $\bar{r}_{(S')}$-Werte sowohl in die positive wie in die negative Richtung erstrecken, läßt sich folgern, daß die B.E.T.-Oberflächen mit Sicherheit im Bereich der oben angegebenen Fehlergrenze selbst bei stark mikroporenhaltigem Material stimmen.

Der Vergleich zeigt ferner, daß die Statistik des Präparates V fehlerhaft sein muß, obgleich der erhaltene Oberflächenwert nicht so sehr von der B.E.T.-Oberfläche abweicht (23%). Es sind hier prozentual zu viele Poren großer Radien berücksichtigt worden. Die Poren kleiner Radien, die sich am Grunde größerer Poren in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen erkennen lassen (s.a.im Anhang) , spielen möglicherweise auch eine, wenn auch schwer abschätzbare, Rolle für die Porenstatistik. Diese Tatsache deutet gleichzeitig darauf hin, daß sich hier höchstwahrscheinlich der Inkbottleporeneinfluß bei der Kapillardesorption besonders störend auswirkt. Wir finden daher bei den entspr. $\bar{r}_1$- und $\bar{r}_3$-Werten die größten Abweichungen nach der negativen Seite, d.h., aufgrund von Inkbottleporen werden zu viele Poren kleiner Radien vorgetäuscht.

Besonders kleine Abweichungen von den theoretischen $\bar{r}_o$ - Werten zeigen die $\bar{r}_3$-Werte der Präparate I bis III. Die Unterschiede betragen lediglich -2 bis -4%, während die Präparate IV und V solche von -15 und -19% zeigen. Diese Abweichungen nach der negativen Seite hin, die mit zunehmender Verteilungsbreite steigen, können mit der Theorie dahingehend in Einklang gebracht werden, daß der Inkbottleporeneinfluß mit zunehmender Breite des Verteilungsspektrums größer wird.

IV. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden an fünf verschieden hoch getemperten Eisenoxid-Präparaten die Porenhäufigkeitsverteilungen aus den Stickstoffisothermen bestimmt und mit jenen verglichen, die sich mit Hilfe statistischer Auswertungen elektronenmikroskopischer Aufnahmen ergeben. Es können folgende Aussagen gemacht werden:

1) Nur die Auswertungen der Desorptionsisothermen liefern Porenverteilungen, die den tatsächlichen Verhältnissen nahekommen. Die Übereinstimmung mit den statistisch erhaltenen Verteilungsfunktionen ist für die Präparate I bis III (bei 110°,150° und 200° getempert) sehr gut.

2) Mit zunehmender Verteilungsbreite (besonders bei den Präparaten IV, 250°, und V,300°) macht sich der Inkbottleporeneinfluß stärker bemerkbar. Die Übereinstimmung mit den statistischen Daten wird dabei gestört. Die Maxima der Porenverteilungen werden jedoch in ihrer wahren Lage wiedergegeben. Inkbottleporen verursachen wahrscheinlich auch das Auftreten irrealer Maxima. Die Lage dieser Maxima fällt meist mit den Wendepunkten der Isothermen zusammen. Die Methode der graphischen Differentiation, die oftmals zur Bestimmung der Porenverteilungen aus den Isothermenästen herangezogen wird, kann also nicht zuletzt aus diesem Grunde zu fehlerhaften Ergebnissen führen.

3) Die Oberflächen, die sich aus den Verteilungsfunktionen, einschließlich der statistischen, berechnen lassen, sind größer als die B.E.T.-Oberflächen. Da aber die Porenvolumina gleichzeitig um etwa denselben Prozentbetrag zu hoch gefunden werden, wird die Gültigkeit der B.E.T.-Oberflächenwerte selbst bei stark mikroporenhaltigem Material bestätigt.

4) Der Vergleich der mittleren Porenradien der Verteilungsfunktionen $\bar{r}$ mit den Bezugswerten, die sich aus den B.E.T.-Oberflächen und den Sättigungsvolumina der Stickstoffisothermen beim Relativdruck 1 ableiten, führt zu folgenden Ergebnissen:

a) Die Modellvorstellung von der kugeligen Gestalt der Poren in den hier vermessenen Präparaten wird bestätigt. Damit ist die Korrektur der statistischen Werte nach der Schnitt- und Trefferwahrscheinlichkeit berechtigt.

b) Die Einführung des Exponenten 1/2,5 in die von Wheeler standardisierte Form der Halsey-Gleichung führt bei den hier vermessenen Präparaten zu einer wesentlichen Verbesserung der Porenverteilungsfunktionen ($L_{(R3)}$). Der Exponent 1/2,5 wurde aus der Halsey-Gleichung für ein bei 670° getempertes Eisenoxidpräparat erhalten.

c) Die Porenlängen in Abhängigkeit von den mittleren Porenradien werden für eine gegebene Verteilungsfunktion, gleichgültig ob sie aus der Statistik oder der Kapillardesorption hergeleitet wurde, um einen nahezu konstanten Prozentbetrag zu hoch gefunden.

5) Die Tatsache, daß Porenlängen zu hoch gefunden werden, erklärt sich im Falle der Statistik damit, daß Stellen zu hoher Porendichte ausgewertet wurden, evtl. deshalb, weil sich Bruchflächen eher dort bilden, wo das Material am porösesten ist. Im Falle der aus den Desorptionsisothermen hergeleiteten dürfte die Ursache ein sehr komplexer methodischer Fehler sein. Der Inkbottleporeneinfluß ist nur zum geringen Teil mit verantwortlich.

Speziell die Vielschichtdicke t ist als Funktion des Relativdruckes wegen ihrer Abhängigkeit von der Adsorptionsenergie für einen gegebenen Sorbenden vom Adsorbenten und seiner Vorbehandlung abhängig. Sie dürfte außerdem eine Funktion des Krümmungsradius sein. Eine Pore mit kleinem Radius sollte bei einem gegebenen Relativdruck eine stärkere Belegungsschicht aufweisen als eine mit größerem Radius oder eine ebene Oberfläche. Wahrscheinlich existiert für jeden Porenradius eines gegebenen Adsorbenten eine eigene Abhängigkeit der Vielschichtdicke vom Relativdruck.

Ferner ist in Betracht zu ziehen, daß der Thomson-Radius, der ebenfalls nur näherungsweise gültig ist, im Bereich niederer Relativdrucke zu kleine Porenradien liefert:

Ein bestimmter Fehler liegt selbstverständlich auch in der

Methode von Barrett, Joyner und Halenda, die hier als Grundlage zur Berechnung der Porenverteilungen aus den Isothermenästen diente. Die Größe dieses Fehlers ist jedoch unbedeutend, verglichen mit den übrigen Fehlereinflüssen.

Aufgrund des Inkbottleporeneinflusses, der auch zur Bildung irrealer Maxima Veranlassung gibt, ist es jedoch unwahrscheinlich, aus einem Isothermenast mit Hilfe irgendeiner Beziehung eine Porenverteilungsfunktion zu erhalten, welche die tatsächlich vorhandene genau wiedergibt.

V. Elektronenmikroskopische Aufnahmen.

Die Aufnahmen zeigen Vergrößerungen von Kohleabdrücken, die von frischen Bruchflächen der hier untersuchten Präparate genommen wurden. Die Vergrößerung beträgt 1:400.000 (beim Präparat VI 1:200.000).

Die Präparate I bis III zeigen fast identische Bilder. Vielfach lassen sich isolierte Einzelporen von beinahe kreisrunder Gestalt erkennen. Es sind jedoch auch Porenhohlräume vorhanden, die sich an engen Verbindungsstellen durchdringen (s. in den Aufnahmen 1 u.6). Das Vorhandensein solcher Einschnürungen zwischen den Porenhohlräumen ist ein Beweis für die Realität der Inkbottleporen.

Auch die Bilder der Präparate IV und V zeigen im Prinzip die bereits diskutierten Porenformen. Die Poren sind jedoch sehr viel größer und könnten beim Tempern aus mehreren kleinen Poren (=Porenkolonien) entstanden sein. In Aufnahme 6 ist gezeigt, nach welchem Schema die Auswertung vorgenommen wurde. Der umrandete Bildausschnitt ist noch einmal wiedergegeben. Die Porengrößen, wie sie statistisch erfaßt werden sollen, sind durch eingezeichnete kreisförmige Gebilde gekennzeichnet. Bei den leicht ovalen Gebilden diente im Zweifelsfalle die kleinere Halbachse als Porenradius.

Die Aufnahme des Präparates VI (670°) zeigt die kugeligen Oberflächen der Eisenoxid-Kristallite. Einzelne Kristallflächen sind bereits gebildet. Die Aufnahme 8 ist eine Stereoaufnahme eines solchen Präparates.

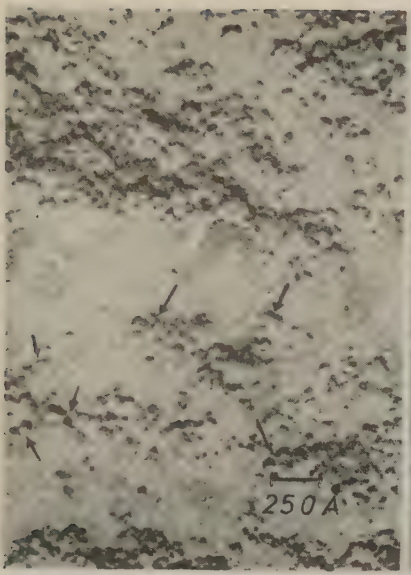


Bild 1 Präp. I (110°)

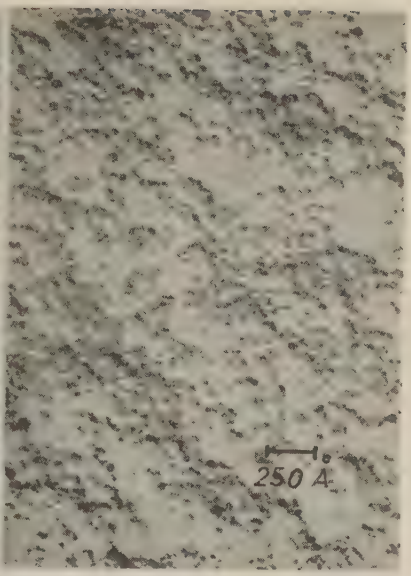


Bild 2 Präp. I (110°)

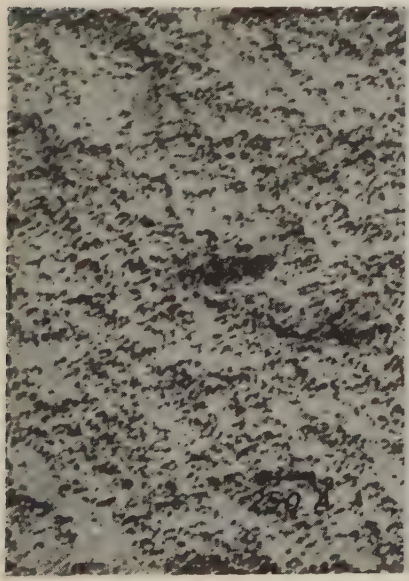


Bild 3 Präp. II (150°)

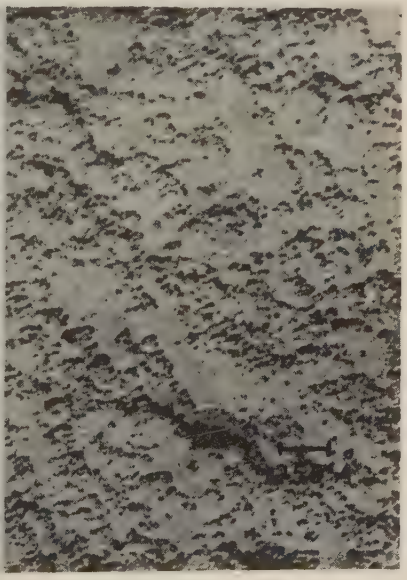


Bild 4 Präp. II (150°)

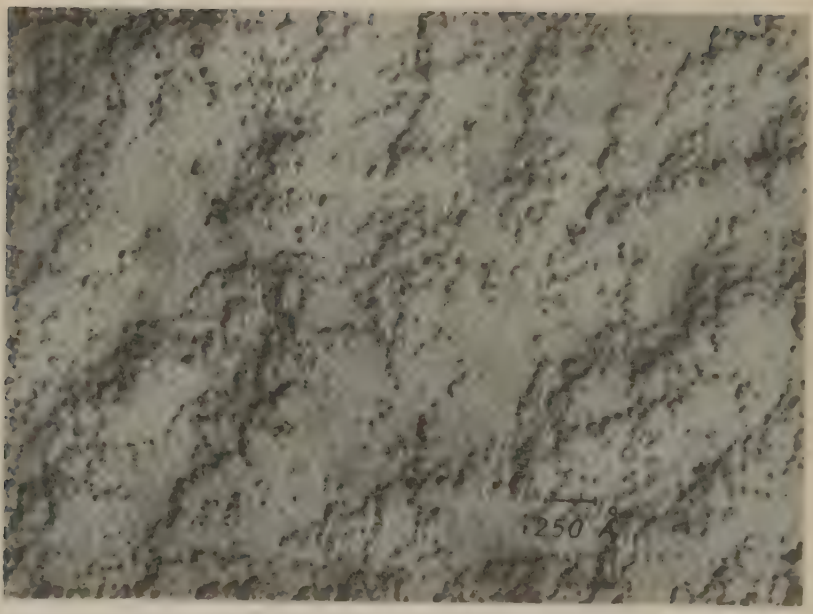


Bild 5 Präp. III (200ˣ)

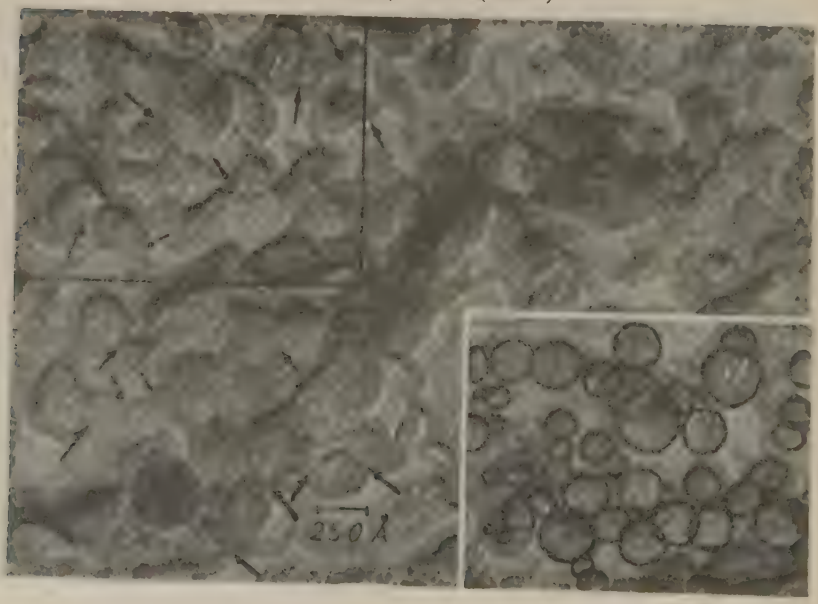


Bild 6 Präp. IV (250ˣ)

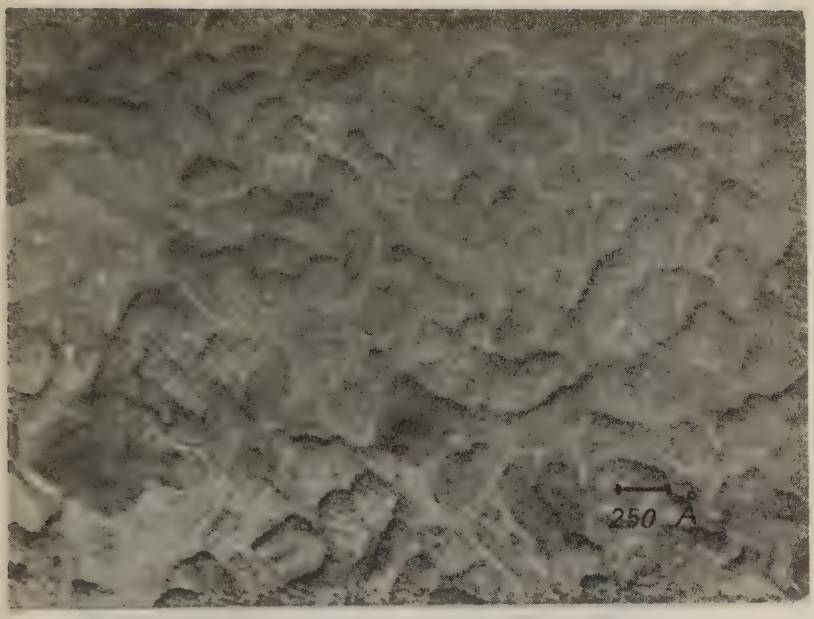


Bild 7 Präp. V (300°)

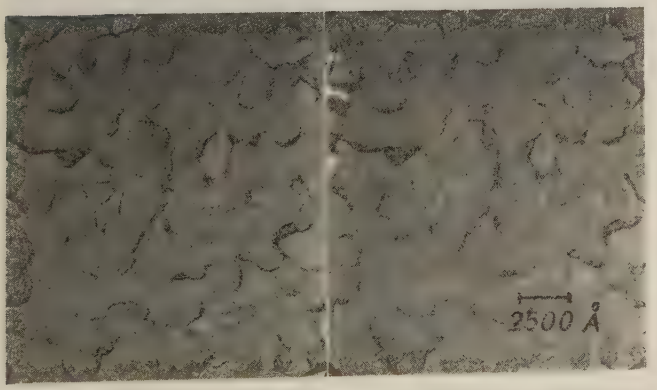


Bild 8 Präp. VI (670°)

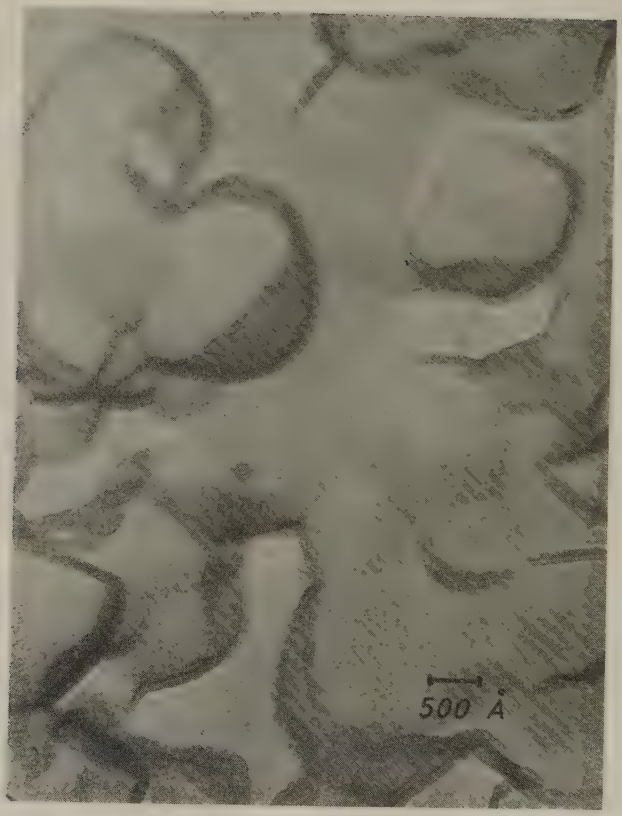


Bild 9 Präp. VI (ъ70°)

Literaturverzeichnis

(1) J.E. Sherwood, Rev. of Scient. Instr., 23, 446 (1952)

(2) Diplomarbeiten: H.Rosswurm (1959), K.Ruths (1952), A.Orth (1952); J.W. Goethe-Univ. Ffm.

(3) S. Brunauer, Phys. Ads. of Gases and Vapours, Oxf. Univ.Pr., 1945 (S.149)

(4) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J.Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)

(5) S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 62, 1723 (1940)

(6) J. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40, 1361 (1918)

(7) L.G. Joyner, E.E. Weinberger, C.W. Montgomery, J. Am. Chem. Soc. 67, 2182 (1945); siehe auch P. Emmett, Catalysis I, Fund. Princ. (S. 40)

(8) W. Thomson, Phil. Mag. 42, 448 (1871)

(9) J.S. Anderson, Z. phys. Chem. 88, 191 (1914)

(10) R. Zsigmondy, Z. anorg. Chem. 71, 356 (1911)

(11) A. Wheeler, in Catalysis II, Fund. Princ. (P. Emmett) S. 105

(12) C.G. Shull, J. Am. Chem. Soc. 70, 1405 (1948)

(13) G. Halsey, J. Chem. Phys. 16, 931 (1948)

(14) D.W. Broad, A.G. Foster, J. Chem. Soc. (London) 446 (1946)

(15) S.J. Gregg, Oberflächenchemie fester Stoffe (dt. Ausg. VEB Verlag Technik Berlin), 112 (1958)

(16) J. Stauff, Kolloidchemie, S. 678 ff.

(17) L.H. Cohan, J.Am. Chem. Soc. 57, 699 (1935)

(18) M.B. Coelingh, Kolloid-Z. 87, 251 (1939)

(19) J.W. Mc.Bain, J. Am. Chem. Soc. 57, 699 (1935)

(20) W.O. Milligan, R.C. Adams, J. Phys. Chem. 57, 885 (1953); 58, 219 ff, 891 ff (1954)

(21) E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73, 373 (1951)

(22) P. Zwietering, The Structure and Properties of Porous Materials (Colston Papers 1958), S. 287

(23) R.W. Cranstan, F.A. Inkley, in Advances in Catalysis IX (A. Farkas, 1957), S. 143

(24) A. Rohrberg, Die Anwendung der Wanrscheinlichkeits- und Häufigkeitsnetze, (herausgeg. v. C. Schleicher u. Schüll, Einbeck/Hanau)

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. P. R o y e n ,

danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre ständige Förderung.

Mein Dank gilt auch Dr. Friedrich Granzer für die Herstellung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie (Verband der chemischen Industrie e.V.), die die Mittel und Geräte zur Durchführung der Arbeit zur Verfügung stellten.

Lebenslauf.

Am 11.11.1931 wurde ich als Sohn des Angestellten Alois Wenzel und seiner Ehefrau Anna geb. Müller in Aschaffenburg am Main geboren.

Nach vierjähriger Volksschulzeit besuchte ich das staatliche Luisengymnasium in Berlin und wechselte im folgenden, durch Kriegseinwirkungen gezwungen, in die Oberrealschulen Aschaffenburg/Main und Deggendorf(Ndb.) über. Nach 1945 besuchte ich wiederum die Oberrealschule in Aschaffenburg, wo ich 1952 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1952/53 begann ich mein Studium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt/Main. Ich studierte zunächst Chemie, Physik und Mathematik (Lehramt) und wechselte nach zwei Semestern auf Chemie-Hauptfach über. Einen Praktikumsplatz erhielt ich zu Beginn des 5. Semesters. Am 22.Jan.1958 legte ich mein Diplomchemiker-Vorexamen und am Ende des Wintersemesters 1959/60 das Hauptexamen ab. Die Diplomarbeit fertigte ich in der Zeit zwischen Februar 1960 und Januar 1961 an.

Seit April 1961 war ich im Institut für Anorganische Chemie als wissenschaftliche Hilfskraft angestellt.

Die Dissertation wurde unter Anleitung von Herrn Prof.Dr. Paul Royen in den Jahren 1961 bis 1963 angefertigt.